

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page: ~~WWW.DERWENT.CO.UK~~ "WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 1 0 - 2 1 2 3 1 9	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined Japanese Patent 10-212319
(43)【公開日】 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 8 月 1 1 日	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] August 11th, Heisei 10 (1998)
(54)【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒なら びに α -オレフィン重合体の製 造方法	(54)[TITLE] The catalyst for (alpha)- olefin polymerization and the manufacturing method of (alpha)- olefin polymer
(51)【国際特許分類第 6 版】 C08F 4/658 10/00	(51)[IPC] C08F 4/658 10/00
【 F I 】 C08F 4/658 10/00	[FI] C08F 4/658 10/00
【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 3	[NUMBEROFCLAIMS] Three
【出願形態】 O L	[Application form] OL
【全頁数】 1 5	[NUMBEROFPAGES] 15
(21)【出願番号】 特願平 9 - 2 2 6 3 9 7	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 9-226397
(22)【出願日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 8 月 2 2	(22)[DATEOFFILING] August 22nd, Heisei 9 (1997)

日

(31)【優先権主張番号】
特願平 8 - 2 2 2 1 3 9

(31)[PRIORITY FILING NUMBER]
Japanese Patent Application No. 8-222139

(32)【優先日】
平 8 (1 9 9 6) 8 月 2 3 日

(32)[DATE OF EARLIEST CLAIMED PRIORITY]
Heisei 8 (1996) August 23rd

(33)【優先権主張国】
日本 (J P)

(33)[COUNTRY OF EARLIEST PRIORITY]
Japan (JP)

(31)【優先権主張番号】
特願平 8 - 3 2 0 4 7 2

(31)[PRIORITY FILING NUMBER]
Japanese Patent Application No. 8-320472

(32)【優先日】
平 8 (1 9 9 6) 1 1 月 2 9 日

(32)[DATE OF EARLIEST CLAIMED PRIORITY]
Heisei 8 (1996) November 29th

(33)【優先権主張国】
日本 (J P)

(33)[COUNTRY OF EARLIEST PRIORITY]
Japan (JP)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】
0 0 0 0 0 2 0 9 3

[ID CODE]
000002093

【氏名又は名称】
住友化学工業株式会社

Sumitomo Chemical Co., Ltd. K.K.

【住所又は居所】
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目
5 番 3 3 号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 佐藤 淳

Jun Sato

【住所又は居所】
千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1
住友化学工業株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 清田 照義

Teruyoshi Kiyota

【住所又は居所】

[ADDRESS]

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1
住友化学工業株式会社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 今井 昭夫

Akio Imai

【住所又は居所】

[ADDRESS]

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1
住友化学工業株式会社内

(74) 【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】

久保山 隆 (外 1 名)

Takashi Kuboyama (et al.)

(57) 【要約】 (修正有)

(57)[SUMMARY] (Amended)

【課題】

粒径分布が良好でなおかつ触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要となる程十分高い触媒活性と立体規則性重合能を有する α -オレフィン重合体製造用触媒の提供。

[SUBJECT]

Providing of the catalyst for (alpha)-olefin polymer production which has favorable particle size distribution, and high catalytic activity and stereoregularity polymerization ability enough to make a removal of catalyst residue and an amorphous polymer unnecessary.

【解決手段】

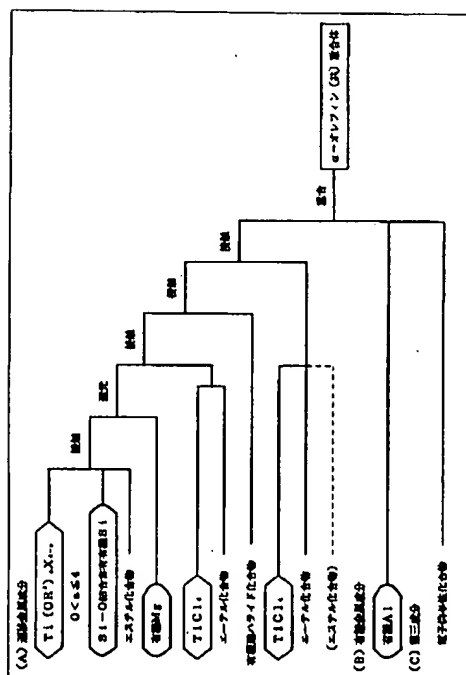
(A) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 はC₁~₂₀の炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは $0 < a \leq 4$)で表されるチタン化合物を有機マグネシウム化合

[SOLUTION]

(A) In the presence of the organosilicon compound which has a Si-O bond, and an ester compound, the titanium compound shown with $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 is the hydrocarbon group of C₁-20. X is a halogen atom. a is $0 < a \leq 4$) is reduced by the organic magnesium compound. The mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, and the organic acid

物で還元して得られる固体生成物に、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくは、エーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理して得られる3価のチタン化合物含有固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、及び(C)電子供与性化合物よりなる α -オレフィン重合用触媒。

halide compound in the order are added to the solid product obtained, and it processed. This process solid is processed with the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, or the mixture of an ether compound, titanium tetrachloride, and an ester compound. The titanium compound -containing solid catalyst component of the trivalence obtained, (B) Organoaluminium compound, And (C) electron donor The catalyst for (alpha)-olefin polymerization which consists of an above.



(A) transition metal component
Si-O bond-containing organosilicon
Ester compound
Organo Magnesium
Ether compound
Organic acid halide compound

Ether compound
 (Ester compound)
 (B) Organo metallic compound
 organo aluminum
 (C) The third component
 Electron donor compound

Contact, reduction, contact, contact, contact, polymerization, alpha-olefin
 (co)polymer

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項 1】

(A) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 は炭素数が 1 ~ 20 の炭化水素基、X はハロゲン原子、a は $0 < a \leq 4$ の数字を表す。) で表されるチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物に、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくは、エーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理することにより得られる 3 価のチタン化合物含有固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び (C) 電子供与性化合物よりなることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。

[CLAIM 1]

(A) In the presence of the organosilicon compound which has a Si-O bond, and an ester compound, the titanium compound shown with general formula $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 is carbon number 1-20 of hydrocarbon group. X is a halogen atom. a shows the figure of $0 < a \leq 4$) is reduced by the organic magnesium compound. To the solid product obtained, the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, and an organic acid halide compound in the order are added, and are treated. This process solid is processed with the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, or the mixture of an ether compound, titanium tetrachloride, and an ester compound. The titanium compound-containing solid catalyst component of the trivalence obtained, (B) Organoaluminium compound, And (C) electron donor.

The catalyst for (alpha)-olefin polymerization characterized by consisting of an above.

【請求項 2】

固体触媒成分 (A) の粒径分布

[CLAIM 2]

A catalyst for (alpha)-olefin polymerization of

が、ロジン・ラムラーの粒度分布関数におけるNの値として6.0以上であることを特徴とする請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項3】

請求項1または2記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを単独重合または α -オレフィンとエチレンもしくは他の α -オレフィンとを共重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、 α -オレフィン重合用触媒および α -オレフィン重合体の製造方法に関する。更に詳しくは、固体触媒当たりおよびチタン原子当たりの触媒活性が非常に高い新規な触媒を用いて、触媒残渣および無定形重合体が極めて少ない機械的性質と加工性に優れた高立体規則性の α -オレフィン重合体を製造するための α -オレフィン重合用触媒、及び α -オレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィンのアイソタクチック重合体を製造する方法とし

Claim 1, in which the particle size distribution of solid catalyst component (A) is 6.0 or more as value of N in the particle size distribution function of Rosin-Rammler.

[CLAIM 3]

A manufacturing method of (alpha)-olefin polymer, in which the catalyst for (alpha)-olefin polymerization of Claims 1 or 2 is used. Homopolymerization of the (alpha)-olefin is ~~carried out~~. Or (alpha)-olefin, ethylene, or another (alpha)-olefin are co-polymerized.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**[0001]****[TECHNICAL FIELD]**

This invention relates to the manufacturing method of the catalyst for (alpha)-olefin polymerization, and (alpha)-olefin polymer.

In further detailed, it relates to the catalyst for (alpha)-olefin polymerization for producing (alpha)-olefin polymer having high stereospecificity excellent mechanical capability and workability with very few catalyst residue and an amorphous polymer using the novel catalyst with the very high catalytic activity per solid catalyst and per titanium atom, and the manufacturing method of (alpha)-olefin polymer.

[0002]**[PRIOR ART]**

As the method of producing the isotactic polymer of (alpha)-olefin such as propylene and butene-1, using the so-called Ziegler-Natta

て、周期律表の第4～6族の遷移金属化合物を用いて得られる固体触媒成分と第1、2、13族の有機金属化合物とからなるいわゆるチーグラナッタ触媒を使用することはよく知られている。

[0003]

α -オレフィン重合体を製造する際には、工業的に利用価値の高い高立体規則性 α -オレフィン重合体の他に無定形重合体が副生する。この無定形重合体は、工業的に利用価値が少なく、 α -オレフィン重合体を成型品、フィルム、繊維、その他の加工品に加工して使用する際の機械的性質に大きく悪影響をおよぼす。また、無定形重合体の生成は原料モノマーの損失を招き、同時に無定形重合体の除去のための製造設備が必要となり工業的に見ても不利益を招く。従って、 α -オレフィン重合体を製造するための触媒はこのような無定形重合体の生成が全く無いか、あるいは、あっても極めて僅かであることが好ましい。

[0004]

また、得られる α -オレフィン重合体中には、遷移金属成分と有機金属成分とからなる触媒残渣が残留する。この触媒残渣は、 α -オレフィン重合体の安定性、加工性など種々の点において問題を引き起こすので、触媒残渣除去と安定化のための脱灰設備が必要となる。この欠点は、触媒単位重量当たりの生成 α -オレフィン重合体重量で表され

catalyst which consists of the solid catalyst component obtained using the transition metal compound of the 4th - group VI of a periodic table First, 2, and the organic metal compound of group 13, is known well.

[0003]

When producing (alpha)-olefin polymer, the amorphous polymer besides the high stereospecificity (alpha)-olefin polymer with industrially high use value carries out byproduct.

This amorphous polymer has industrially few use value. (alpha)-olefin polymer is processed to a molded product, a film, fibre, and its other processed goods. A bad influence is greatly influenced to the mechanical capability at the time of using it.

Moreover, formation of an amorphous polymer causes the loss of a raw material monomer. The manufacturing equipment for a removal of an amorphous polymer is simultaneously needed. A disadvantage is caused even when it sees industrially.

Therefore, as for the catalyst for producing (alpha)-olefin polymer, there is completely no formation of such an amorphous polymer.

Or, even when there is, very few is preferable.

[0004]

Moreover, catalyst residuum which consists of a transition metal component and an organometallic component remains in (alpha)-olefin polymer obtained.

Since this catalyst residuum causes a problem in various points, such as the stability of (alpha)-olefin polymer, and workability, the deliming facility for a catalyst residuum removal and stabilization is needed.

This disadvantage is improvable by enlarging catalytic activity shown with the amount of formation (alpha)-olefin polymerization body weights per catalyst unit weight. The facility for

る触媒活性を大きくすることにより改善することができ、上記触媒残渣除去のための設備も不要となり、 α -オレフィン重合体の製造コストの引き下げも可能となる。

【0005】

有機ケイ素化合物の共存下、4価のチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して、マグネシウムとチタンの共晶体を形成させることにより得られるTi-Mg複合型固体触媒は、助触媒の有機アルミニウム化合物、重合第三成分の有機ケイ素化合物と組み合わせて用いることによりある程度の α -オレフィンの高立体規則性・高活性重合が実現できることが知られている（特公平3-43283号公報、特開平1-319508号公報）。

【0006】

本出願人は先に、上記方法において有機ケイ素化合物の共存下、4価のチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元する際に、さらにエステル化合物を共存させることで、より高立体規則性・高活性重合が実現できることを提案した（特開平7-206017号公報）。

【0007】

いずれの場合も、無抽出、無脱灰プロセスが可能なレベルにはあるが、さらに一層の改良が望まれている。具体的には、 α -オレフィン重合体の高品質化のために、さらなる高立体規則性

an above catalyst residuum removal also becomes unnecessary.

Reduction in the manufacturing cost of (alpha)-olefin polymer is also made.

[0005]

A tetravalent titanium compound is reduced by the organic magnesium compound in the presence of an organosilicon compound.

As for Ti-Mg composite-type solid catalyst obtained by forming the eutectic body of magnesium and titanium, It combines with the organoaluminium compound of a co-catalyst, and the organosilicon compound of the polymerization third component, and it uses. High stereospecificity * high activity polymerization of a certain amount of (alpha)-olefin can be realized. This is known (Japanese Patent Publication No. 3-43283 gazette, Unexamined Japanese Patent 1-319508 gazette).

[0006]

This applicant previously proposed that An ester compound is made to coexist further in the case a tetravalent titanium compound is reduced by the organic magnesium compound under coexistence of an organosilicon compound in the above method. Higher stereospecificity * higher activity polymerization can be realized. (Unexamined Japanese Patent 7-206017 gazette).

[0007]

Also in any case, it is in the level which can do-less extracting and the process of not deliming.

However, improvement of one layer is desired further.

Realizing specifically, without sacrificing the further high stereospecificity polymerization particle size distribution etc. for the high quality

重合を粒径分布などを犠牲にすることなく実現することが望まれている。特に、射出成形分野のように重合体の高剛性化が望まれている用途においては、高立体規則性重合体であることが、直接高剛性の品質を生むので、高立体規則性重合能を有する触媒の出現が望まれている。

【0008】

また、チーグラナッタ触媒のような固体触媒を工業的実用に供する際その粒子形状及び粒径分布は、重合体の嵩密度、粒子寸法、流動性を制御する上で非常に重要である。この粒子形状の改良及び粒径分布の狭化に関して、エチレンの重合においては、シリカゲルにチタン-マグネシウム化合物を担持せしめた固体触媒を用い、かかる問題点を克服しようとする試みがなされている（特開昭54-148098号公報、特開昭56-47407号公報）。特開昭62-256802号公報には、プロピレンの重合において、シリカゲルにチタン-マグネシウム化合物を含浸せしめた固体触媒を用いることによって粒子性状が大幅に改善されることが記載されている。

【0009】

これらの方法によれば粒子形状については確かに改良効果が認められるが、担体に用いたシリカゲルが製品中に多量に残存する為、フィルム用途においてはフィッシュ・アイの原因となり、品質上好ましくない。また、重

of (alpha)-olefin polymer is desired.

In particular, in the application to which high rigidity-ization of a polymer is expected like the injection moulding field, a high stereospecific polymer induces the quality of direct high rigidity. The advent of the catalyst which has high stereospecificity polymerization ability is desired.

[0008]

Moreover, when providing the solid catalyst like a Ziegler-Natta catalyst for industrially practical use, the particle shape and particle size distribution are very important when controlling the bulk density of a polymer, the particle dimension, and a fluidity.

As for improvement of this particle shape, and narrow-ization of particle size distribution, in polymerization of ethylene, the solid catalyst which makes silica gel carry a titanium-magnesium compound is used. The trial which is going to conquer such a problem is made (Unexamined Japanese Patent 54-148098 gazette, Unexamined Japanese Patent 56-47407 gazette).

In 62-Unexamined Japanese Patent 256802 gazette, In polymerization of a propylene, the solid catalyst which made the silica gel impregnate a titanium-magnesium compound is used.

It is described that a particle property is improved greatly.

[0009]

According to these methods, surely, an improvement effect observes about a particle shape.

However, since the silica gel used for the carrier remains a large quantity in a product, a fish * eye causes in a film application.

It is not preferable on quality.

Moreover, the polymerization activity is also

合活性も低く生産性も満足できるものではない。そこで、現在、触媒形状が良く、且つ粒径分布が狭い高活性・高立体規則性重合能を有する固体触媒成分が切実に望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状において、本発明の解決すべき課題、即ち本発明の目的は、微粉が少なく粉体性状が良好な高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法、ならびに該 α -オレフィン重合体を製造し得る、触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要となる程十分高い触媒活性を有する α -オレフィン重合用触媒を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の共存下、4価のチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を四塩化チタンと有機酸ハライド化合物で処理して得られるTi-Mg複合型固体触媒成分と、助触媒成分の有機アルミニウム化合物、重合第三成分の有機ケイ素化合物とを組み合わせる方法を見出し、本発明に到達した。

low and productivity cannot be satisfied, either.

Then, currently, the solid catalyst component which has the high activity * high stereospecificity polymerization ability with good catalyst form and narrow particle size distribution is desired acutely.

[0010]

[PROBLEM ADDRESSED]

In such present condition, the subject which should solve this invention, that is, objective of the invention is to provide the manufacturing method of a high stereospecificity (α)-olefin polymer with a favorable powder characteristic with few particle, and the catalyst for (α)-olefin polymerization which has high catalytic activity enough to make a removal of catalyst residue and an amorphous polymer unnecessary, and which can produce this (α)-olefin polymer,

[0011]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

The present inventors came research in piles earnestly that such a subject should be solved. As a result, under coexistence of an organosilicon compound and an ester compound, atetravalent titanium compound is reduced by the organic magnesium compound. The solid product obtained is processed with titanium tetrachloride and an organic acid halide compound. The Ti-Mg composite-type solid catalyst component obtained, and the organoaluminium compound of a co-catalyst component and the organosilicon compound of the polymerization third component are combined and used. This method was discovered and this invention was reached.

【0012】

即ち本発明は、(A) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは $0 < a \leq 4$ の数字を表す。) で表されるチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物に、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくは、エーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理することにより得られる3価のチタン化合物含有固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び(C) 電子供与性化合物よりなる α -オレフィン重合用触媒、及び該触媒を用いて α -オレフィンを単独重合または共重合する α -オレフィン重合体の製造方法にかかるものである。

【0013】

本触媒の使用により前記目的が達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

(a) チタン化合物

本発明の固体触媒成分(A)の合成に用いられるチタン化合物

[0012]

That is, in this invention, (A) In the presence of the organosilicon compound which has a Si-O bond, and an ester compound the titanium compound shown with general formula $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 is the hydrocarbon group of 1-20C. X is a halogen atom. a shows the figure of $0 < a \leq 4$)

is reduced by the organic magnesium compound. The mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, and the organic acid halide compound in the order are added to the solid product obtained, and it processed. This process solid is processed with the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, or the mixture of an ether compound, titanium tetrachloride, and an ester compound. The titanium compound-containing solid catalyst component of the trivalence obtained, (B) Organoaluminium compound, And (C) electron donor. It relates to the catalyst for (alpha)-olefin polymerization which consists of an above, and the manufacturing method of (alpha)-olefin polymer which carries out homopolymerization of the (alpha)-olefin, or co-polymerizes using this catalyst.

[0013]

The above-mentioned objective is achieved by use of this catalyst.

[0014]

[Embodiment]

Hereafter, this invention is specifically explained.

(a) Titanium compound

The titanium compound used for synthesis of solid catalyst component (A) of this invention, is the titanium compound shown with general

は、一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$

(R^1 は炭素数が 1~20 の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 a は $0 < a \leq 4$ の数字を表す。) で表されるチタン化合物である。 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、tert-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシレル基、ナフチル基等のアリール基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラールキル基等が例示される。これらの中で炭素数 2~18 のアルキル基および炭素数 6~18 のアリール基が好ましい。特に炭素数 2~18 の直鎖状アルキル基が好ましい。また、2 種以上の異なる OR^1 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

[0015]

X で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。この中で、特に塩素原子が好ましい結果を与える。

[0016]

一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ で表されるチタン化合物の a の値としては、 $0 < a \leq 4$ 、好ましくは、 $2 \leq a \leq 4$ 、特に好ましくは、 $a = 4$ である。

[0017]

formula $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ (R^1 is a C1-C20 hydrocarbon group. X is a halogen atom. a shows the figure of $0 < a \leq 4$).

As the example of R^1 , Alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, tert-butyl group, an amyl group, an isoamyl group, tert-amyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a decyl group, and the dodecyl, Aryl groups, such as a phenyl group, a cresyl group, a xylyl group, and a naphthyl group, Allyl groups, such as a propenyl group, Aalkyl groups, such as a benzyl group, etc. are illustrated.

The alkyl group of carbon numbers 2-18 and the aryl group of carbon numbers 6-18 are preferable among these.

In particular the linear alkyl group of carbon numbers 2-18 is preferable.

Moreover, the titanium compound which has 2 or more kinds of one different OR can also be used.

[0015]

As a halogen atom shown with X , a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be illustrated.

Among this, in particular a chlorine atom gives a preferable result.

[0016]

As the value of a of a titanium compound shown with general formula $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$, it is $0 < a \leq 4$, preferably $2 \leq a \leq 4$, especially preferable $a = 4$.

[0017]

一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ で表されるチタン化合物の合成方法としては、公知の方法が使用できる。例えば $Ti(OR^1)_4$ と TiX_4 を所定の割合で反応させる方法、あるいは、 TiX_4 と対応するアルコール類（例えば R^1OH ）を所定量反応させる方法が使用できる。また、これらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されて用いられても良い。

[0018]

具体的には、一般式 $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ で表されるチタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン等のテトラハロゲン化チタン化合物、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、エトキシチタントリブロマイド等のトリハロゲン化アルコキシチタン化合物、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジブロマイド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン化合物、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリブトキシチタンクロライド、トリフェノキシチタンクロライド、トリエトキシチタンブロマイド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン化合物、テトラ

A well-known method can be used as a synthesis method of a titanium compound shown with general formula $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$.

For example, the method of making $Ti(OR^1)_4$ and TiX_4 react at a predetermined ratio or the method of making the alcohols (for example, R^1OH) corresponded with TiX_4 react in predetermined amount can be used.

Moreover, these titanium compounds may be diluted and used for hydrocarbon compound or halogenated hydrocarbon compound.

[0018]

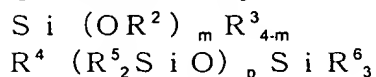
Specifically, as the titanium compound shown with general formula $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$, tetra titanium halide compounds, such as titanium tetrachloride, a titanium tetrabromide, and a titanium tetraiodide, tri halogenated alkoxy titanium compounds, such as a methoxy titanium trichloride, an ethoxy titanium trichloride, a butoxy titanium trichloride, a phenoxy titanium trichloride, and an ethoxy titanium tri bromide, dihalogenation dialkoxo titanium compounds, such as a dimethoxy titanium dichloride, a diethoxy titanium dichloride, a dibutoxy titanium dichloride, a diphenoxy titanium dichloride, and diethoxy titanium dibromide, mono halogenated trialkoxy titanium compounds, such as a trimethoxy titanium chloride, a triethoxy titanium chloride, a tributoxy titanium chloride, a tri phenoxy titanium chloride, and a triethoxy titanium bromide, tetra alkoxy titanium compounds, such as tetra methoxy titanium, a tetraethoxy titanium, tetra butoxy titanium, and tetra phenoxy titanium, can be mentioned.

エトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン化合物を挙げることができる。

【0019】

(b) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物

本発明の固体触媒成分の合成で使用されるSi-O結合を有する有機ケイ素化合物としては、例えば下記の一般式で表されるものが使用できる。



または、 $(\text{R}^7_2\text{SiO})_q$

ここに、 R^2 は炭素数が1~20の炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は炭素数が1~20の炭化水素基または水素原子であり、 m は $0 < m \leq 4$ の数字であり、 p は1~1000の整数であり、 q は2~1000の整数である。

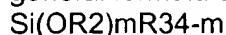
【0020】

この様な有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、テトライソプロポキシシラン、ジイソプロポキシジイソプロピルシラン、テトラプロポキシシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、テトラブトキシシラン、ジブトキシジブチルシラン、ジシクロペントキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラ

【0019】

(b) The organosilicon compound which has a Si-O_{bond}

As the organosilicon compound which has the Si-O_{bond} used by synthesis of the solid catalyst component of this invention, for example, the thing shown with the following general formula can be used.



Or, $q(\text{R}_7\text{SiO})$

Here, the carbon number of R_2 is the hydrocarbon group of 1-20. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , and R_7 are a C1-C20 hydrocarbon group or a hydrogen atom.

m is the figure of $0 < m \leq 4$.

p is the integer of 1-1000.

q is the integer of 2-1000.

【0020】

As an example of such an organosilicon compound, tetra methoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, a tetra ethoxysilane, triethoxy ethyl silane, a diethoxy diethyl silane, an ethoxy triethyl silane, tetra-iso propoxysilane, a diiso propoxy diisopropyl silane, tetra propoxysilane, a dipropoxy dipropyl silane, a tetra butoxy silane, dibutoxy dibutyl silane, a dicyclo pentoxy diethyl silane, a diethoxy diphenylsilane, cyclo hexyloxy trimethyl silane, a phenoxy trimethyl silane, tetra phenoxy silane, a triethoxy phenyl silane, a hexamethyl disiloxane, Hexa ethyl disiloxane, hexa propyl disiloxane, octaethyl tri siloxane, dimethyl polysiloxane, a diphenyl polysiloxane, a methyl hydro polysiloxane, phenyl hydro polysiloxane etc. can be illustrated.

ン、シクロヘキシロキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、テトラフェノキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン等を例示することができる。

【0021】

これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^2)_m \text{R}^3_{4-m}$ で表されるアルコキシシラン化合物であり、好ましくは $1 \leq m \leq 4$ であり、特に $m=4$ のテトラアルコキシシラン化合物が好ましい。

【0022】

(c) エステル化合物

本発明で使用するエステル化合物としては、モノおよび多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、

[0021]

Among these organosilicon compounds, a preferable thing is an alkoxy silane compound shown with general formula $\text{Si}(\text{OR}^2)_m \text{R}^3_{4-m}$.

Preferably, it is $1 \leq m \leq 4$.

The tetra alkoxy silane compound of $m=4$ is preferable in particular.

[0022]

(c) Ester compound

Mono and a multivalent carboxylate are used as an ester compound used with this invention.

As their examples, an aliphatic carboxylate, an alicyclic carboxylate, and an aromatic carboxylate can be mentioned. As an example Methyl acetate, an ethyl acetate, phenyl acetate, a methyl propionate, ethylpropionate, an ethyl butyrate, an ethyl valerianate, methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, an ethyl benzoate, a benzoic acid butyl, toluic acid methyl, a toluic acid ethyl, an anisic acid ethyl, a succinic acid diethyl, succinic acid dibutyl, diethyl malonate, a malonic acid dibutyl, a maleic acid dimethyl, dibutyl maleate, an itaconic acid diethyl, an itaconic acid dibutyl, a phthalic acid monoethyl, dimethyl phthalate, phthalic acid methyl ethyl, diethyl phthalate, a phthalic acid di- n-propyl, phthalic acid diisopropyl, a phthalic acid di- n-butyl, a

コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

diisobutyl phthalate, phthalic acid di-n-octyl, a diphenyl phthalate, etc. can be mentioned.

【0023】

これらのエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステルおよびフタル酸エステルが好ましく、特にフタル酸のジエステルが好ましく用いられる。

[0023]

A unsaturated aliphatic carboxylate and phthalic esters, such as a methacrylate ester and maleate, are preferable among these ester compounds. In particular the diester of a phthalic acid is used preferably.

【0024】

(d) 有機マグネシウム化合物次に、本発明で用いられる有機マグネシウム化合物は、Mg-炭素結合を含有する任意の型の有機マグネシウム化合物を使用することができる。特に一般式 $R^8 Mg X$ (式中、 R^8 は炭素数 1~20 の炭化水素基を、X はハロゲン原子を表す。) で表されるグリニャール化合物および一般式 $R^9 R^{10} Mg$ (式中、 R^9 および R^{10} は炭素数 1~20 の炭化水素基を表す。) で表されるジアルキルマグネシウム化合物またはジアリールマグネシウム化合物が好適に使用される。ここで R^8 、 R^9 、 R^{10} は同一でも異

[0024]

(d) An organic magnesium compound

Next, the organic magnesium compound used with this invention can use the organic magnesium compound of the arbitrary types containing Mg-carbon bond.

In particular, the Grignard compound shown with general formula $R^8 MgX$ (In the formula, R^8 is a C1-C20 hydrocarbon group. X shows a halogen atom), and the dialkylmagnesium compound or the diaryl magnesium compound shown with general formula $R^9 R^{10} Mg$ (in the formula, R^9 and R^{10} show a C1-C20 hydrocarbon group) are used suitably.

R^8 , R^9 , and R^{10} may be same or different here. They are 1-20C alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, sec-butyl group, an amyl group, an isoamyl group, a hexyl group, an octyl group, 2-ethylhexyl group, a phenyl

なっているとしても良く、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等の炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基を示す。

[0025]

具体的には、グリニャール化合物として、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムアイオダイド、プロピルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムブロマイド、sec-ブチルマグネシウムクロライド、sec-ブチルマグネシウムブロマイド、tert-ブチルマグネシウムクロライド、tert-ブチルマグネシウムブロマイド、アミルマグネシウムクロライド、イソアミルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド等が、一般式 $R^9R^{10}Mg$ で表される化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジsec-ブチルマグネシウム、ジtert-ブチルマグネシウム、ブチル

group, and a benzyl group, an aryl group, an aralkyl group, and an alkenyl group.

[0025]

Specifically, as a Grignard compound, Methyl magnesium chloride, ethyl magnesium chloride, an ethyl magnesium bromide, ethyl magnesium iodide, propyl magnesium chloride, a propyl magnesium bromide, butyl magnesium chloride, a butyl magnesium bromide, sec-butyl magnesium chloride, sec-butyl magnesium bromide, tert-butyl magnesium chloride, tert-butyl magnesium bromide, an amyl magnesium chloride, an isoamyl magnesium chloride, a hexyl magnesium chloride, a phenyl magnesium chloride, a phenyl magnesium bromide, etc., are mentioned. As the compound shown with general formula $R^9R^{10}Mg$, dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dipropyl magnesium, diisopropyl magnesium, dibutyl magnesium, di-sec-butyl magnesium, di-tert-butyl magnesium, butyl-sec-butyl magnesium, diamyl magnesium, dihexyl magnesium, diphenyl magnesium, butyl ethyl magnesium, etc. are mentioned.

— s e c — ブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等が挙げられる。

【0026】

上記の有機マグネシウム化合物の合成溶媒としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒が通常よく用いられる。また、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒、あるいは、エーテル溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒も用いられる。

【0027】

本発明においては有機マグネシウム化合物は、エーテル溶液の状態で使用することが好ましいが、この場合のエーテル化合物としては、分子内に炭素数6個以上を含有するエーテル化合物または、環状構造を有するエーテル化合物が用いられる。そして、特に一般式 $R^8 Mg X$ で表されるグリニャール化合物をエーテル溶液の状態で使用することが触媒性能の点から好まし

[0026]

As the synthetic solvent of the organic magnesium compound above, ether solvent, such as diethyl ether, dipropyl ether, a diisopropyl ether, dibutyl ether, diisobutyl ether, diamyl ether, diisoamyl ether, a dihexyl ether, dioctyl ether, a diphenylether, a dibenzyl ether, phenetole, anisole, tetra hydrofurane, and a tetrahydropyran, are used usually well.

Moreover, hydrocarbon solvent, such as a hexane, a heptane, an octane, a cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, and a xylene, or, the mixed solvent of ether solvent and hydrocarbon solvent are also used.

[0027]

As for an organic magnetic shim compound, in this invention, it is preferable to use in the state of the ether solution.

However, as an ether compound in this case, the ether compound which contains six carbon numbers or more in the molecule, or the ether compound which has a cyclic structure is used.

And, in particular, it is preferable to use the Grignard compound shown with general formula $R^8 MgX$ in the state of the ether solution from the point of a catalyst property.

い。

[0028]

また、上記の有機マグネシウム化合物と有機金属化合物との炭化水素可溶性錯体を使用することもできる。この様な有機金属化合物の例としては、Li, Be, B, Al または Zn の有機化合物が挙げられる。

[0029]**(e) エーテル化合物**

次に本発明で使用するエーテル化合物としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジネオペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル等のジアルキルエーテルが挙げられる。これらのうち、ジブチルエーテルと、ジイソアミルエーテルが特に好ましく用いられる。

[0030]**(f) 有機酸ハライド化合物**

本発明で使用する有機酸ハライド化合物としては、モノおよび多価のカルボン酸ハライドが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸ハライド、脂環式カルボン酸ハライド、芳香族カルボン酸ハライドを挙げることができる。具体例としては、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライ

[0028]

Moreover, the hydrocarbon soluble complex of the organic magnesium compound of an above and an organic metal compound can also be used.

As an example of such an organic metal compound, the organic compound of Li, Be, B, Al, or Zn is mentioned.

[0029]**(e) Ether compound**

Next as an ether compound used with this invention, dialkyl ether, such as diethyl ether, dipropyl ether, a diisopropyl ether, dibutyl ether, diisobutyl ether, diamyl ether, diisoamyl ether, dineopentyl ether, a dihexyl ether, dioctyl ether, methylbutyl ether, methyl isoamyl ether, and ethyl isobutyl ether, is mentioned.

Among these, dibutyl ether and diisoamyl ether are used especially preferable.

[0030]**(f) Organic acid halide compound**

As an organic acid halide compound used with this invention, mono and a multivalent carboxylic acid halide are used.

An aliphatic carboxylic acid halide, an alicyclic carboxylic acid halide, and an aromatic carboxylic acid halide can be mentioned as their examples.

As an example, an acetyl chloride, a propionic acid chloride, a butyric acid chloride, a valeric acid chloride, an acrylic acid chloride, a methacrylic acid chloride, benzoyl chloride, a toluic acid chloride, an anisic acid chloride, a

ド、吉草酸クロライド、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、アニス酸クロライド、コハク酸クロライド、マロン酸クロライド、マレイン酸クロライド、イタコン酸クロライド、フタル酸クロライド等を挙げることができる。

succinic acid chloride, a malonic acid chloride, a maleic acid chloride, an itaconic acid chloride, a phthalic acid chloride, etc. can be mentioned.

【0031】

これらの有機酸ハライド化合物のうち、塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、フタル酸クロライド等の芳香族カルボン酸クロライドが好ましく、特にフタル酸クロライドが好ましく用いられる。

[0031]

Among these organic acid halide compounds, aromatic carboxylic acid chlorides, such as benzoyl chloride, a toluic acid chloride, and a phthalic acid chloride, are preferable. In particular a phthalic acid chloride is used preferably.

【0032】

(g) 固体触媒成分の合成
本発明の固体触媒成分(A)は、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、次いで有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理することにより得られる。これらの合成反応は通常、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

[0032]

(g) Synthesis of the solid catalyst component

Solid catalyst component (A) of this invention is obtained as follows. In the presence of an organosilicon compound and an ester compound, A titanium compound is reduced by the organic magnesium compound. The solid product obtained was added in the order of the ether compound, the mixture of titanium tetrachloride, and the organic acid halide compound, and was processed. This process solid is processed with the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, or the mixture of an ether compound, titanium tetrachloride, and an ester compound.

These synthetic reaction is usually performed in inert gas atmosphere, such as nitrogen and argon, wholly.

【0033】

有機マグネシウム化合物によるチタン化合物の還元反応の方法としては、チタン化合物、有機

[0033]

As the method of reduction reaction of the titanium compound by the organic magnesium compound it may be either of a method to add an organic magnesium compound into the

ケイ素化合物およびエステル化合物の混合物に有機マグネシウム化合物を添加する方法、あるいは、逆に有機マグネシウム化合物の溶液にチタン化合物、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の混合物を添加する方法のいずれでも良い。このうち、チタン化合物、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の混合物に有機マグネシウム化合物を添加する方法が触媒活性の点から好ましい。

【0034】

チタン化合物、有機ケイ素化合物およびエステル化合物は、適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物が挙げられる。

【0035】

還元反応温度は、通常 $-50 \sim -70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは、 $-25 \sim -35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。還元反応温度が高すぎると触媒活性が低下する。

【0036】

また還元反応の際に、無機酸化物、有機ポリマー等の多孔質物

mixture of a titanium compound, an organosilicon compound, and an ester compound, or, a method of adding conversely the mixture of a titanium compound, an organosilicon compound, and an ester compound in the solution of an organic magnesium compound.

Among these, the method of adding an organic magnesium compound into the mixture of a titanium compound, an organosilicon compound, and an ester compound is preferable from the point of catalytic activity.

[0034]

It is preferable to dissolve or dilute in suitable solvent and use a titanium compound, an organosilicon compound, and an ester compound.

As such solvent, aliphatic hydrocarbons, such as a hexane, a heptane, an octane, and a decane, aromatic hydrocarbons, such as toluene and a xylene, cycloaliphatic hydrocarbons, such as a cyclohexane, methylcyclohexane, and decalin, ether compounds, such as diethyl ether, dibutyl ether, diisooamyl ether, and tetrahydrofuran, are mentioned.

[0035]

Reduction reaction temperature is usually $-50 - 70^{\circ}\text{C}$ temperature range, preferably $-30 - 50^{\circ}\text{C}$, especially preferable $-25 - 35^{\circ}\text{C}$.

When reduction reaction temperature is too high, catalytic activity will reduce.

[0036]

Moreover in the case it is reduction reaction, porous materials, such as an inorganic oxide

質を共存させ、固体生成物を多孔質物質に含浸させることも可能である。かかる多孔質物質としては、細孔半径20～200 nmにおける細孔容積が0.3 ml/g以上であり、平均粒径が5～300 μmであるものが好ましい。

【0037】

多孔質無機酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物等を挙げることができる。また、多孔質ポリマーとしては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、スチレンー n , n' -アルキレンジメタクリルアミド共重合体、スチレンーエチレングリコールジメタクリル酸メチル共重合体、ポリアクリル酸エチル、アクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体、アクリル酸エチルージビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレングリコールジメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルージビニルベンゼン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリジン、ポリビニルピリジン、エチルビニルベンゼンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、ポリプロピレン等に代表されるポリスチレン系、ポリアクリル酸エステ

and an organic polymer, are made to coexist.

A porous material can also be made to impregnate the solid product.

As such a porous material, the pore volumes in 20-200 nm of pore radius are 0.3 ml/g or more.

That whose mean particle diameter is 5 - 300 micrometer is preferable.

[0037]

As a porous inorganic oxide, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ complex oxide, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ complex oxide, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ complex oxide, etc. can be mentioned.

Moreover as porous polymer, polystyrene, styrene- divinylbenzene copolymer, styrene- n , n' -alkylene di-methacryl amide copolymer, styrene- ethylene glycol dimethacrylic acid methyl copolymer, a polyacrylic acid ethyl, a methyl acrylate- divinylbenzene copolymer, acryl acid ethyl- divinylbenzene copolymer, polymethyl methacrylate, a methacrylic acid methyl- divinylbenzene copolymer, polyethyleneglycol dimethacrylic acid methyl, polyacrylonitrile, an acrylonitrile- divinylbenzene copolymer, polyvinyl chloride, polyvinyl pyrrolidine, a polyvinyl pyridine, an ethyl vinyl benzene- divinylbenzene copolymer, Polyethylene, the polystyrene type represented by an ethylene- methyl acrylate copolymer, the polypropylene, etc., the polymer of a polyacrylic ester type, a polyacrylonitrile type, a polyvinyl chloride type, and a polyolefin type can be mentioned.

SiO_2 , Al_2O_3 , and a styrene- divinylbenzene copolymer are preferably used among these porous materials.

ル系、ポリアクリロニトリル系、ポリ塩化ビニル系、ポリオレフィン系のポリマーを挙げることができる。これらの多孔質物質のうち、 SiO_2 、 Al_2O_3 、スチレンージビニルベンゼン共重合体が好ましく用いられる。

【0038】

滴下時間に特に制限はないが、通常30分～12時間程度である。還元反応終了後、さらに20～120℃の温度で後反応を行っても良い。

【0039】

有機ケイ素化合物の使用量は、チタン化合物のチタン原子に対するケイ素原子の原子比で、通常 $\text{Si}/\text{Ti}=1\sim50$ 、好ましくは3～30、特に好ましくは5～25の範囲である。また、エステル化合物の使用量は、チタン化合物のチタン原子に対するエステル化合物のモル比で、通常エステル化合物/ $\text{Ti}=0.05\sim10$ 、好ましくは0.1～6、特に好ましくは0.2～3の範囲である。さらに、有機マグネシウム化合物の使用量は、チタン原子とケイ素原子の和とマグネシウム原子の原子比で、通常 $\text{Ti}+\text{Si}/\text{Mg}=0.1\sim10$ 、好ましくは、0.2～5.0、特に好ましくは、0.5～2.0の範囲である。

【0040】

還元反応で得られる固体生成物は、通常固液分離し、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行う。この様に

[0038]

There is in particular no limitation in a drop time. However, it is 30 minutes - about 12 hours usually.

Post-reaction may be further performed at 20 - 120 degrees-Celsius temperature after reduction reaction finishing.

[0039]

The amount of the organosilicon compound used is usually the range of $\text{Si} / \text{Ti}=1-50$, preferably 3-30, especially preferable 5-25 by the atomic ratio of the silicon atom with respect to the titanium atom of a titanium compound.

Moreover, the ranges of the amount of the ester compound used are usually an ester compound / $\text{Ti}=0.05-10$, preferably 0.1-6, especially preferable 0.2-3 by the molar ratio of the ester compound with respect to the titanium atom of a titanium compound.

Furthermore, the range of the amount of the organic magnesium compound used is usually $\text{Ti}+\text{Si}/\text{Mg}=0.1-10$, preferably 0.2-5.0, especially preferable 0.5-2.0 by the atomic ratio of the sum of a titanium atom and a silicon atom, and a magnesium atom.

[0040]

The solid product obtained at reduction reaction is solid-liquid separated usually.

Several times washing is performed by inactive hydrocarbon solvent, such as a hexane and a heptane.



して得られた還元固体生成物は、三価のチタン、マグネシウムおよびハイドロカルビルオキシ基を含有し、一般に非晶性もしくは極めて弱い結晶性を示す。触媒性能の点から、特に非晶性の構造が好ましい。

【0041】

本発明においては、還元固体生成物をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物、次いで有機酸ハライド化合物の順に加えて処理を行う。有機酸ハライド化合物を用いることにより、工業的に利用価値の少ない無定形重合体である冷キシレン可溶部の量が減少する。また、同時に重合活性及び重合体パウダーの嵩密度が向上し、生産性も向上する。

【0042】

エーテル化合物の使用量は、還元固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し、通常0.1～100モル、好ましくは0.5～50モル、特に好ましくは1～20モルである。四塩化チタンの添加量は、還元固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し、通常1～1000モル、好ましくは3～500モル、特に好ましくは10～300モルである。また、エーテル化合物1モルに対する四塩化チタンの添加量は、通常1～100モル、好ましくは1.5～75モル、特に好ましくは2～50モルである。有機酸ハライド化合物の使用量は、還元固体生成物中のチタン原子1モル当たり、通常0.1～50モル、さ

The reduction solid product thus obtained contains trivalent titanium, magnesium, and a hydrocarbonyl group.

A generally non-crystalline or very weak crystallinity is shown.

From the point of a catalyst property, in particular non-crystalline structure is preferable.

[0041]

In this invention, A reduction solid product is processed by adding an ether compound, the mixture of titanium tetrachloride, and an organic acid halide compound in the order.

By using an organic acid halide compound, the quantity of a cold xylene soluble part which is the few amorphous polymer of use value reduces industrially.

Moreover, the bulk density of the polymerization activity and polymer powder improves simultaneously, and productivity also improves.

[0042]

The amount of the ether compound used is usually 0.1-100 mols, preferably 0.5-50 mols, especially preferable 1-20 mols to 1 mol of the titanium atoms contained in a reduction solid product.

The additional amount of titanium tetrachloride is usually 1-1000 mols, preferably 3-500 mols, especially preferable 10-300 mols to 1 mol of the titanium atoms contained in a reduction solid product.

Moreover, the additional amount of titanium tetrachloride with respect to 1 mol of ether compounds is usually 1-100 mols, preferably 1.5-75 mols, especially preferable 2-50 mole.

The amount of the organic acid halide compound used is usually 0.1-50 mols, more preferably 0.3-20 mols, especially preferable 0.5-10 mols, per 1 mol of titanium atoms in a reduction solid product.

Moreover, the amount of the organic acid halide compound used per 1 mol of magnesium atoms in the solid product is usually 0.01-1.0 mols, preferably 0.03-0.5 mols.

らに好ましくは0.3~2.0モル、特に好ましくは0.5~1.0モルである。また、固体生成物中のマグネシウム原子1モル当たりの有機酸ハライド化合物の使用量は、通常0.01~1.0モル、好ましくは0.03~0.5モルである。有機酸ハライド化合物の使用量が過度に多い場合には粒子の崩壊が起こることがある。

When the amount of the organic acid halide compound used is too high, Collapse of a particle may occur.

[0043]

エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、そして有機酸ハライド化合物による還元固体生成物の処理は、スラリー法やボールミル等による機械的粉碎手段など両者を接触させうる公知のいかなる方法によっても行うことができるが、希釈剤の存在下で両者を接触させるスラリー法が好ましい。

[0043]

A process of the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, and the reduction solid product by the organic acid halide compound, can be performed by every well-known method of making contact and getting both, such as mechanical grinding means by the slurry method, the ball mill, etc.

However, the slurry method which makes both contact in the presence of a diluent is preferable.

[0044]

希釈剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、1,2-ジクロロエタン、モノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用できる。この中でも、芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素が特に好ましい。

[0044]

As a diluent, aliphatic hydrocarbons, such as a pentane, a hexane, a heptane, and an octane, Aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, and a xylene, Cycloaliphatic hydrocarbons, such as a cyclohexane and cyclopentane, Halogenated hydrocarbons, such as 1,2- dichloro ethane and monochloro benzene, can be used.

An aromatic hydrocarbon and a halogenated hydrocarbon are especially preferable among this.

[0045]

希釈剤の使用量は、還元固体生成物1g当たり通常、0.1ml~1000mlであり、好ま

[0045]

The amount of the diluent used is 0.1 ml-1000 ml per 1g of reduction solid products usually.

Preferably, it is 1 ml - 100 ml.

Process temperature is -50 - 150 degrees-

しくは1ml~100mlである。処理温度は、通常-50~150℃であり、好ましくは0~120℃である。処理時間は、通常30分以上であるが、好ましくは1~10時間である。通常処理終了後静置し、固液分離したのち、不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行い、有機酸ハライド処理固体が得られる。

【0046】

次に、得られた有機酸ハライド処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくは、エーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物による処理を行う。この処理は、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素が挙げられるが、この中でもハロゲン化炭化水素及び芳香族炭化水素が好ましい。

【0047】

スラリー濃度は、通常0.05~0.7g固体/ml溶媒、特に0.1~0.5g固体/ml溶媒が好ましい。反応温度は、通常30~150℃、好ましくは45~135℃、特に好まし

Celsius usually.

Preferably, it is 0 - 120 degrees-Celsius.

Processing time is 30 minute or more usually.

However, preferably, it is 1-10 hours.

Usually it stands after process finishing.

After solid-liquid separating, several times washing is performed by inactive hydrocarbon solvent. Organic acid halide process solid is obtained.

[0046]

Next, the obtained organic acid halide process solid is subjected to the process by the mixture of an ether compound and titanium tetrachloride, or the mixture of an ether compound, titanium tetrachloride, and an ester compound.

It is preferable to perform this process in the state of a slurry.

As solvent used for slurrying, aliphatic hydrocarbons, such as a pentane, a hexane, a heptane, an octane, and a decane, Aromatic hydrocarbons, such as toluene and a xylene, Cycloaliphatic hydrocarbons, such as a cyclohexane, methylcyclohexane, and decalin, Halogen, such as a dichloro ethane, trichloro ethylene, monochloro benzene, dichloro benzene, and trichloro benzene or hydrocarbon are mentioned.

However, a halogenated hydrocarbon and an aromatic hydrocarbon are preferable also in this.

[0047]

Usually 0.05-0.7g solid / ml solvent, in particular 0.1-0.5g solid / ml solvent of slurry concentration is preferable.

The reaction temperature is usually 30 - 150 degrees-Celsius, preferably 45 - 135 degrees-Celsius, especially preferable 60 - 120 degrees-Celsius.

くは60～120℃である。反応時間に特に制限は無いが、通常30分から6時間程度が好適である。

【0048】

有機酸ハライド処理固体、エステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンを供給する方法としては、有機酸ハライド処理固体にエステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンを加える方法、逆にエステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンの溶液中に有機酸ハライド処理固体を加える方法のいずれの方法でも良い。有機酸ハライド処理固体にエステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンを加える方法においては、エステル化合物、エーテル化合物を加えたのち四塩化チタンを加える方法、エステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンを同時に添加する方法が好ましく、特に、有機酸ハライド処理固体に予め調製したエステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンとの混合物を添加する方法が好ましい。

【0049】

有機酸ハライド処理固体のエーテル化合物及び四塩化チタンによる処理、もしくはエステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンの混合物による処理は、1回以上繰り返して行ってもよい。触媒活性及び立体規則性の点から該処理は少なくとも2回繰り返して行うことが好ましい。

There is in particular no limitation in the reaction time.

However, about 6 hours is suitable from 30 minutes usually.

[0048]

As the method of supplying organic acid halide process solid, an ester compound, an ether compound, and titanium tetrachloride, it may be either of a method to add an ester compound, an ether compound, and titanium tetrachloride to organic acid halide process solid, or conversely the method of adding organic acid halide process solid in the solution of an ester compound, an ether compound, and titanium tetrachloride.

In the method of adding an ester compound, an ether compound, and titanium tetrachloride to organic acid halide process solid, the method to add titanium tetrachloride after adding an ester compound and an ether compound, and the method of adding simultaneously an ester compound, an ether compound, and titanium tetrachloride are preferable. In particular the method of adding the mixture of the ester compound, the ether compound and titanium tetrachloride previously prepared with organic acid halide process solid is preferable.

[0049]

The process by the ether compound and titanium tetrachloride of organic acid halide process solid, or the process by the mixture of an ester compound, an ether compound, and titanium tetrachloride, may perform 1 time or more repeatedly.

It is preferable to perform this process at least two times from the point of catalytic activity and stereoregularity repeatedly.

【0050】

エーテル化合物の使用量は、有機酸ハライド処理固体中に含有されるチタン原子1モルに対し、通常0.1～100モル、好ましくは0.5～50モル、特に好ましくは1～20モルである。四塩化チタンの添加量は、有機酸ハライド処理固体中に含有されるチタン原子1モルに対し、通常1～1000モル、好ましくは3～500モル、特に好ましくは10～300モルである。また、エーテル化合物1モルに対する四塩化チタンの添加量は、通常1～100モル、好ましくは1.5～75モル、特に好ましくは2～50モルである。

【0051】

エステル化合物を共存させる場合のエステル化合物の使用量は、有機酸ハライド処理固体中に含有されるチタン原子1モルに対して30モル以下、好ましくは15モル以下、特に好ましくは5モル以下である。

【0052】

上記方法で得られた固体触媒成分(A)は、通常固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄したのち重合に用いる。固液分離後、多量のモノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒またはトルエン等の芳香族炭化水素溶媒で、50～120℃の温度で1回以上洗浄し更にヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒で

[0050]

The amount of the ether compound used is usually 0.1-100 mols, preferably 0.5-50 mols, especially preferable 1-20 mols to 1 mol of the titanium atoms contained in organic acid halide process solid.

The additional amount of titanium tetrachloride is usually 1-1000 mols, preferably 3-500 mols, especially preferable 10-300 mols usually to 1 mol of the titanium atoms contained in organic acid halide process solid.

Moreover, the additional amount of titanium tetrachloride with respect to 1 mol of ether compounds is usually 1-100 mols, preferably 1.5-75 mols, especially preferable 2-50 mole.

[0051]

The amount of the ester compound used in the case of making an ester compound coexist is 30 mols or less, preferably 15 mols or less, especially preferable 5 mols or less to 1 mol of the titanium atoms contained in organic acid halide process solid.

[0052]

As for the solid catalyst component (A) obtained by the above method, usually after solid-liquid separating, several times washing was carried out by inactive hydrocarbon solvent, such as a hexane and a heptane. Then, it uses for polymerization.

After a solid-liquid separation, with in an large amount of halogenated hydrocarbon solvent, such as monochloro benzene or aromatic hydrocarbon solvent, such as toluene, it washes 1 time or more at 50 - 120 degrees-Celsius temperature. Furthermore it uses for polymerization, after repeating several times

数回洗浄を繰り返したのち、重合に用いるのが触媒活性、立体規則性の点で好ましい。

【0053】

一般に、固体粒子の粒径分布の広狭を表す指標として、ロジン・ラムラー (Rosin-Rammler) の粒度分布関数における定数Nがある (Rosin, P. and E. Rammler: J. Inst. Fuel, 7, P29 (1933). 及び化学工学便覧 改訂3版、361～362ページ)。

$$R(D_p) = 100 \exp \left\{ - \left(D_p / D_e \right)^N \right\}$$

ここで、 $R(D_p)$ は残留率分布であり、ある粒子径 D_p よりも大きい粒子群の積算量と全体量との比を粒子径に対して残留率曲線として示したものである。また D_e は $R(D_p) = 36.8\%$ における粒子径を表わす。Nの値が大きいほど分布は狭くなる傾向を示し、この値が大きい固体触媒成分は、粒径分布が狭く、得られた重合体は嵩密度が高く工業的にも好ましい。

【0054】

上記のようにして得られる本発明の固体触媒成分は、上記のロジン・ラムラーの粒度分布関数における定数Nの値として通常5以上であり、粒径分布が狭い。本発明の固体触媒成分として好ましくは、Nの値が6.0以上であり、より好ましくは6.2以上、さらに好ましくは6.4以上のものである。

washing with aliphatic hydrocarbon solvent, such as a hexane. This is preferable in respect of catalytic activity and stereoregularity.

[0053]

Generally, as the index showing the large and small of the particle size distribution of a solid particle, there is constant N in the particle size distribution function of Rosin-Rammler (Rosin-Rammler)

(Rosin, P. and E. Rammler: J. Inst. Fuel, 7, P29 (1933). and chemical engineering manual 3rd edition of revision, 361-362 pages).

$$R(D_p) = 100 \exp \left\{ - (D_p / D_e)^N \right\}$$

Here, $R(D_p)$ is a residue distribution.

The ratio of the amount of integrating of a particle group larger than a certain particle diameter D_p and the amount of entire was shown as a residual percentage curve to the particle diameter.

Moreover D_e shows the particle diameter in $R(D_p) = 36.8\%$.

A distribution shows the tendency to become narrow as the value of N is large.

The solid catalyst component with this large value has narrow particle size distribution. The obtained polymer has a high bulk density. Also industrially preferable.

[0054]

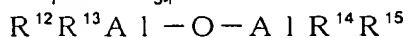
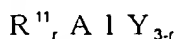
The solid catalyst component of this invention obtained as mentioned above is five or more usually as value of constant N in the particle size distribution function of the Rosin-Rammler of an above.

Particle size distribution is narrow.

Preferably, the value of N is 6.0 or more as a solid catalyst component of this invention. It is 6.2 or more more preferable. More preferably, it is 6.4 or more.

【0055】

(h) 有機アルミニウム化合物
本発明で使用する有機アルミニウム化合物 (B) は、少なくとも分子内に一個の Al-炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



(式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は炭素数が 1 ~ 20 個の炭化水素基、Y はハロゲン、水素またはアルコキシ基を表し、 r は $2 \leq r \leq 3$ で表される数字である。)

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

【0056】

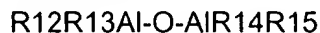
これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハイドライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、とりわ

[0055]

(h) Organoaluminium compound

Organoaluminium compound (B) used with this invention has Al-carbon bond of a piece in the molecule at least.

A general formula shows a typical thing below.



(In the formula, $R^{11} - R^{15}$ are the hydrocarbon groups of a 1-20C. Y shows halogen, hydrogen, or an alkoxy group.

r is a figure shown with $2 \leq r \leq 3$.

As the example of an organoaluminium compound, trialkylaluminums, such as a triethylaluminum, a triisobutyl aluminium, and a trihexyl aluminium, dialkyl aluminium hydride, such as diethyl aluminium hydride and diisobutyl aluminium hydride, Dialkyl aluminium halides, such as a diethyl aluminium chloride, the mixture of a triethylaluminum, the trialkylaluminium like the mixture of a diethyl aluminium chloride, and a dialkyl aluminium halide, and alkyl alumoxane, such as tetraethyl dialumoxane and tetrabutyl dialumoxane, can be illustrated.

[0056]

Among these organoaluminium compounds, the mixture of a trialkylaluminium, a trialkylaluminium, and a dialkyl aluminium halide, alkyl alumoxane is preferable. The mixture of a triethylaluminum, a triisobutyl aluminium, a triethylaluminum, and a diethyl aluminium chloride and tetraethyl dialumoxane

けトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

are preferable especially.

【0057】

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒中のチタン原子1モル当たり通常0.5～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に1～600モルの範囲が好ましい。

[0057]

The amount of the organoaluminium compound used is usually 0.5-1000 mols per 1 mol of titanium atoms during solid catalyst. It can choose broadly in this way.

However, in particular the range of 0 mol of 1-60s is preferable.

【0058】

(i) 電子供与性化合物

本発明において重合時に用いる電子供与性化合物(C)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等を挙げることができる。これらの電子供与体のうち好ましくは無機酸のエステル類およびエーテル類が用いられる。

[0058]

(i) Electron donor

As electron donor (C) used in this invention at the time of polymerization, oxygen containing electron donors, such as Alcohols, phenols, ketones, aldehydes, and carboxylic acids Ester of an organic acid or an inorganic acid Ether, acid amides, Acid anhydrides, nitrogen-containing electron donors, such as ammonia, amines, nitriles, and isocyanates, etc. can be mentioned.

Among these electron donors, preferably, ester and ether of an inorganic acid are used.

【0059】

無機酸のエステル類として好ましくは、一般式 $R^{16}_nSi(OR^{17})_{4-n}$ (式中、 R^{16} は炭素数1～20の炭化水素基または水素原子、 R^{17} は炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^{16} 、 R^{17} は、それぞれ同一分子内に異なった置換基を有していても良く、 n は $0 \leq n < 4$ である)で

[0059]

As ester of an inorganic acid, preferably, the silicon compound which is shown with general formula $R^{16}_nSi(OR^{17})_{4-n}$ (in the formula, R^{16} is a C1-C20 hydrocarbon group or a hydrogen atom. R^{17} is a C1-C20 hydrocarbon group. R^{16} and R^{17} each may have the different substituent in the same molecule. n is $0 \leq n < 4$) can be mentioned.

As an example, tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a tetra butoxy silane, tetra

表されるようなケイ素化合物を挙げることができる。具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルエチルジメトキシシラン、ドデシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルエチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチルtert-ブチルジメトキシシ

phenoxy silane, a methyl trimethoxysilane, an ethyltrimethoxysilane, butyl trimethoxysilane, an isobutyl trimethoxysilane, tert-butyl trimethoxysilane, isopropyl trimethoxysilane, a cyclohexyl trimethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, a vinyl trimethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, diethyl dimethoxysilane, a dipropyl dimethoxysilane, a propylmethyl dimethoxysilane, diisopropyl dimethoxysilane, a dibutyl dimethoxysilane, a diisobutyl dimethoxysilane, di-tert-butyl dimethoxysilane, a butyl methyl dimethoxysilane, butyl ethyl dimethoxysilane, tert-butyl methyl dimethoxysilane, isobutyl isopropyl dimethoxysilane, tert-butyl isopropyl dimethoxysilane, hexyl methyl dimethoxysilane, a hexyl ethyl dimethoxysilane, dodecyl methyl dimethoxysilane, a dicyclopentyl dimethoxysilane, cyclopentyl methyl dimethoxysilane, a cyclopentyl ethyl dimethoxysilane, cyclopentyl isopropyl dimethoxysilane, a cyclopentyl isobutyl dimethoxysilane, cyclopentyl-tert-butyl dimethoxysilane, a di-cyclohexyl dimethoxysilane, cyclohexyl methyl dimethoxysilane, a cyclohexyl ethyl dimethoxysilane, cyclohexyl isopropyl dimethoxysilane, a cyclohexyl isobutyl dimethoxysilane, cyclohexyl-tert-butyl dimethoxysilane, a cyclohexyl cyclopentyl dimethoxysilane, cyclohexyl phenyl dimethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, phenylmethyl dimethoxysilane, a phenyl isopropyl dimethoxysilane, phenyl isobutyl dimethoxysilane, a phenyl-tert-butyl dimethoxysilane, phenyl cyclopentyl dimethoxysilane, a vinylmethyl dimethoxysilane, methyl triethoxysilane, an ethyl triethoxysilane, a butyl triethoxysilane, isobutyl triethoxysilane, tert-butyl triethoxysilane, isopropyl triethoxysilane, a cyclohexyl triethoxysilane, phenyl triethoxysilane, a vinyl triethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, diethyl diethoxysilane, a dipropyl diethoxysilane, a propylmethyl diethoxysilane, diisopropyl diethoxysilane, a dibutyl diethoxysilane, a diisobutyl diethoxysilane, di-tert-butyl diethoxysilane, a

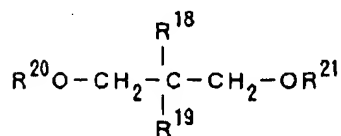
ラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-tert-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルイソプロピルジメトキシシラン、フェニルイソブチルジメトキシシラン、フェニル-tert-ブチルジメトキシシラン、フェニルシクロペンチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、プロピルメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ブチルエチルジエトキシシラン、tert-ブチルメチルジ

butyl methyl di ethoxysilane, butyl ethyl diethoxysilane, tert-butyl methyl di ethoxysilane, hexyl methyl di ethoxysilane, a hexyl ethyl diethoxysilane, dodecyl methyl di ethoxysilane, a dicyclopenthyl diethoxysilane, di-cyclohexyl diethoxysilane, a cyclohexyl methyl di ethoxysilane, cyclohexyl ethyl diethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, phenylmethyl diethoxysilane, a vinylmethyl diethoxysilane, ethyl triisopropoxysilane, a vinyl tributoxysilane, a phenyl tri-tert-butoxy silane, 2-norbornane trimethoxysilane, 2-norbornane triethoxysilane, 2-norbornane methyl di methoxysilane, a trimethyl phenoxy silane, a methyl tri allyloxy silane, etc. can be mentioned.

エトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、ヘキシルエチルジエトキシシラン、ドデシルメチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン等を挙げることができる。

【0060】

さらに、エーテル類として好ましくは、ジアルキルエーテル、一般式



(式中、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{21}$ は炭素数1～20の線状または分岐状のアルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基、またはアラールキル基であり、 R^{18} または R^{19} は水素原子であってもよい。)で表され

[0060]

Furthermore, preferably, they are dialkyl ether and a general formula as ether.

(In the formula, $\text{R}^{18} - \text{R}^{21}$ are the alkyl group of the form of linear or branch of 1-20C, an alicyclic hydrocarbon group, an aryl group, or an aralkyl group.)

A hydrogen atom is sufficient as R^{18} or R^{19} .

The diether compound which is shown with this can be mentioned.

るようなジエーテル化合物を挙げることができる。具体例としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジネオペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-3, 7-ジメチルオクチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ヘプチル-2-ペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン等を挙げることができる。

As an example, they are diethyl ether, dipropyl ether, a diisopropyl ether, dibutyl ether, diamyl ether, diisoamyl ether, dineopentyl ether, a dihexyl ether, dioctyl ether, methylbutyl ether, methyl isoamyl ether, ethyl isobutyl ether, a 2, 2-diiso butyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2-isopropyl- 2-iso pentyl- 1,3- dimethoxy propane, the 2, 2- bis (cyclohexyl methyl)-1,3-dimethoxy propane.

The 2-isopropyl- 2-3, a 7- dimethyl octyl- 1,3-dimethoxy propane, a 2, 2- diiso propyl- 1,3-dimethoxy propane, a 2-isopropyl- 2-cyclohexyl methyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2, 2-dicyclohexyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2-isopropyl- 2-isobutyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2, 2- diiso propyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2, 2- dipropyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2-isopropyl- 2-cyclohexyl- 1,3- dimethoxy propane, a 2-isopropyl- 2-cyclopentyl- 1,3-dimethoxy propane, a 2, 2- dicyclo pentyl- 1,3-dimethoxy propane, a 2-heptyl- 2-pentyl- 1,3-dimethoxy propane, etc. can be mentioned.

る。

【0061】

これらの電子供与性化合物のうち一般式 $R^{22}R^{23}Si(OR^{24})_2$ で表される有機ケイ素化合物が特に好ましく用いられる。ここで式中、 R^{22} は Si に隣接する炭素原子が2級もしくは3級である炭素数3～20の炭化水素基であり、具体的には、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。また式中、 R^{23} は炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。さらに式中、 R^{24} は炭素数1～20の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1～5の炭化水素基である。

【0062】

このような電子供与性化合物として用いられる有機ケイ素化合物の具体例としては、ジイソブ

【0061】

Among these electron donors, the organosilicon compound shown with general formula $R^{22}R^{23}Si(OR^{24})_2$ is used especially preferable.

In the formula, R^{22} here is the hydrocarbon group of a C3-C20 in which a carbon atom adjacent to Si is secondary or tertiary.

Specifically, branched-chain-like alkyl groups, such as an isopropyl group, sec-butyl group, tert-butyl group, and tert-amyl group, Cycloalkyl groups, such as a cyclopentyl group and a cyclohexyl group, Cycloalkenyl groups, such as a cyclopentenyl group, a phenyl group, Aryl groups, such as a tolyl group, etc. are mentioned.

Moreover in the formula, R^{23} is a C1-C20 hydrocarbon group.

Specifically, they are linear alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, and a pentyl group. Branched-chain-like alkyl groups, such as an isopropyl group, sec-butyl group, tert-butyl group, and tert-amyl group, Cycloalkyl groups, such as a cyclopentyl group and a cyclohexyl group, Cycloalkenyl groups, such as a cyclopentenyl group, Aryl groups, such as a phenyl group and a tolyl group, etc. are mentioned.

Furthermore in the formula, R^{24} is a C1-C20 hydrocarbon group.

Preferably, it is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5.

【0062】

As the example of the organosilicon compound used as such an electron donor, diisopropyl dimethoxysilane, a diisobutyl dimethoxysilane,

ロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-ブチルジメトキシシラン、tert-アミルメチルジメトキシシラン、tert-アミルエチルジメトキシシラン、tert-アミル-n-プロピルジメトキシシラン、tert-アミル-n-ブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-tert-ブチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-tert-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルイソプロピルジメトキシシラン、フェニルイソブチルジメトキシシラン、フェニル-

a di-tert-butyl dimethoxysilane, tert-butyl methyl dimethoxysilane, tert-butyl ethyl dimethoxysilane, a tert-butyl-n-propyl dimethoxysilane, a tert-butyl-n-butyl dimethoxysilane, tert-amyl methyl dimethoxysilane, tert-amyl ethyl dimethoxysilane, a tert-amyl-n-propyl dimethoxysilane, tert-amyl-n-butyl dimethoxysilane, an isobutyl isopropyl dimethoxysilane, tert-butyl isopropyl dimethoxysilane, a dicyclopentyl dimethoxysilane, cyclopentyl isopropyl dimethoxysilane, a cyclopentyl isobutyl dimethoxysilane, cyclopentyl-tert-butyl dimethoxysilane, a di-cyclohexyl dimethoxysilane, cyclohexyl methyl dimethoxysilane, a cyclohexyl ethyl dimethoxysilane, cyclohexyl isopropyl dimethoxysilane, a cyclohexyl isobutyl dimethoxysilane, cyclohexyl-tert-butyl dimethoxysilane, a cyclohexyl cyclopentyl dimethoxysilane, cyclohexyl phenyl dimethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, phenylmethyl dimethoxysilane, a phenyl isopropyl dimethoxysilane, phenyl isobutyl dimethoxysilane, a phenyl-tert-butyl dimethoxysilane, phenyl cyclopentyl dimethoxysilane, a diisopropyl diethoxysilane, diisobutyl diethoxysilane, a di-tert-butyl diethoxysilane, tert-butyl methyl diethoxysilane, tert-butyl ethyl diethoxysilane, tert-butyl-n-propyl diethoxysilane, a tert-butyl-n-butyl diethoxysilane, tert-amyl methyl diethoxysilane, tert-amyl ethyl diethoxysilane, tert-amyl-n-propyl diethoxysilane, a tert-amyl-n-butyl diethoxysilane, dicyclopentyl diethoxysilane, a di-cyclohexyl diethoxysilane, cyclohexyl methyl diethoxysilane, a cyclohexyl ethyl diethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, a phenylmethyl diethoxysilane, 2-norbornane methyl dimethoxysilane etc. can be mentioned.

tert-ブチルジメトキシシラン、フェニルシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジtert-ブチルジエトキシシラン、tert-ブチルメチルジエトキシシラン、tert-ブチルエチルジエトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジエトキシシラン、tert-ブチル-n-ブチルジエトキシシラン、tert-アミルメチルジエトキシシラン、tert-アミルエチルジエトキシシラン、tert-アミル-n-プロピルジエトキシシラン、tert-アミル-n-ブチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0063】

(j) オレフィンの重合方法
本発明に適用できる α -オレフィン、炭素数3以上の α -オレフィンであり、好ましくは炭素数3~10の α -オレフィンである。具体例としてはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1などの直鎖状モノオレフィン類、3-メチルブテン-1、3

[0063]

(j) The polymerization method of an olefin (alpha)-olefin applicable to this invention is a three or more-carbon number (alpha)-olefin.

Preferably, it is (alpha)-olefin of 3-10C.

As an example, the linear monoolefins of a propylene, butene-1, pentene-1, hexene-1, heptene-1, octene-1, and decene-1, the branch monoolefins of 1 etc. of 3-methylbutene-1, 3-methylpentene-1, 4-methylpentene-1, vinyl cyclohexane etc. is mentioned.

These (alpha)-olefins may use 1 kind. Or, 2 kind or more may be combined and used.

ーメチルペンテンー1、4ーメチルペンテンー1、などの分岐モノオレフィン類、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの α -オレフィン類を用いてもよいし、あるいは、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの α -オレフィンのうちでは、プロピレンまたはブテンー1を用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンまたはブテンー1を主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが好ましく、プロピレンを用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンを主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが特に好ましい。また、本発明における共重合に際しては、エチレン及び上記の α -オレフィンから選ばれる2種類または、それ以上の種類のオレフィンを混合して用いることができる。さらに、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を共重合に用いることも可能である。そして、重合を2段以上にして行うヘテロブロック共重合も容易に行うことができる。

【0064】

各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。

【0065】

固体触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物(B)、および電子

Among these (α)-olefins, it is preferable to perform homopolymerization using a propylene or the butene-1. Or it is preferable to perform a co-polymerization using the mixed olefin which make a propylene or the butene-1 a main component. It is especially preferable to perform homopolymerization using a propylene. Or it is especially preferable to perform a co-polymerization using the mixed olefin which make a propylene a main component.

Moreover, in case of the co-polymerization in this invention, the 2 or more kind olefin chosen out of ethylene and (α)-olefin of an above can be mixed and used.

Furthermore, the compound which has the multi-unsaturated bonds like a conjugated diene or a nonconjugated diene can also be used for a co-polymerization.

And, the hetero block co-polymerization which carries out polymerization more than a two stage, and performs it can also be performed easily.

[0064]

As a method supplied to the polymerization tank, each catalyst component is supplied in the condition where no water content is in inert gas, such as nitrogen and argon. There are no conditions which should be carried out limited in particular except an above.

[0065]

Solid catalyst component (A), organoaluminium compound (B), and electron donor (C) may

供与性化合物 (C) は、個別に供給しても良いし、いずれか2者を予め接触させて供給しても良い。

【0066】

本発明においては、前記の触媒存在下にオレフィンの重合を行うことが可能であるが、このような重合（本重合）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

【0067】

予備重合は、固体触媒成分 (A) および有機アルミニウム化合物 (B) の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化するに際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

【0068】

予備重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子1モル当たり、通常0.5～700モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、0.8～500モルが好ましく、1～200モルが特に好ましい。

【0069】

individually be supplied. two of them may be made to contact previously and may be supplied.

[0066]

In this invention, although an olefin can be polymerized in the presence of the above-mentioned catalyst, the preliminary polymerization described below before implementation of such polymerization (this polymerization) may be performed.

[0067]

A preliminary polymerization is performed by supplying a small amount of olefin in the presence of solid catalyst component (A) and organoaluminium compound (B).

Performing in the state of a slurry is preferable.

As solvent used for slurring, the inactive hydrocarbon like a propane, a butane, isobutane, a pentane, isopentane, a hexane, a heptane, an octane, a cyclohexane, benzene, and toluene can be mentioned.

Moreover, in case of slurring, it can change part or all of inactive hydrocarbon solvent to a liquid olefin.

[0068]

The amount of the organoaluminium compound used at the time of pre-polymerization is 0.5-700 mols usually per 1 mol of titanium atoms in the solid catalyst component. It can choose broadly in this way.

However, 0.8-500 mols are preferable. 1-200 mols are especially preferable.

[0069]

また、予備重合されるオレフィンの量は、固体触媒成分1g当たり通常0.01~1000g、好ましくは0.05~500g、特に好ましくは0.1~200gである。

[0070]

予備重合を行う際のスラリー濃度は、1~500g-固体触媒成分/リットル-溶媒が好ましく、特に3~300g-固体触媒成分/リットル-溶媒が好ましい。予備重合温度は、-20~100℃が好ましく、特に0~80℃が好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧は、0.01~20kg/cm²が好ましく、特に0.1~10kg/cm²が好ましいが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンについては、この限りではない。さらに、予備重合時間に特に制限はないが、通常2分から15時間が好適である。

[0071]

予備重合を実施する際、固体触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物(B)、オレフィンを供給する方法としては、固体触媒成分(A)と有機アルミニウム化合物(B)を接触させておいた後オレフィンを供給する方法、固体触媒成分(A)とオレフィンを接触させておいた後有機アルミニウム化合物(B)を供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持し

Moreover, the quantity of the olefin pre-polymerized is usual 0.01-1000g, preferably 0.05-500g, especially preferable 0.1-200g, per 1g of solid catalyst components.

[0070]

The slurry concentration at the time of performing a preliminary polymerization is preferably a 1-500g-solid catalyst component / liter- solvent. 3-300g-solid catalyst component / liter- solvent is preferable in particular.

The pre-polymerization temperature has -20 - preferable 100 degrees-Celsius. In particular 0 - 80 degrees-Celsius is preferable.

Moreover, the partial pressure of the olefin in the gaseous phase part during pre-polymerization is preferably 0.01-20 kg/cm². 0.1-10 kg/cm² is preferable in particular.

However as for the olefin which is a liquid at the pressure and temperature of a preliminary polymerization, it is not in this limitation.

Furthermore, there is in particular no limitation in the pre-polymerization time.

However, 2 minutes-15 hours are suitable usually.

[0071]

As the method of supplying solid catalyst component (A), organoaluminium compound (B), and an olefin when a preliminary polymerization is performed, it may use either of a method to supply an olefin after making solid catalyst component (A) and organoaluminium compound (B) contact, or A method to supply back organoaluminium compound (B) which made solid catalyst component (A) and the olefin contact.

Moreover as method of supplying an olefin, it may use either of A method to supply an olefin in order while maintaining so that the inside of the polymerization tank may become a predetermined pressure, or the method of supplying the predetermined amount of olefins

ながら順次オレフィンを供給する方法、或いは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、得られる重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0072】

さらに、有機アルミニウム化合物 (B) の存在下、固体触媒成分 (A) を少量のオレフィンで予備重合するに際し、必要に応じて電子供与性化合物 (C) を共存させても良い。使用される電子供与性化合物は、上記の電子供与性化合物 (C) の一部または、全部である。その使用量は、固体触媒成分 (A) 中に含まれるチタン原子 1 モルに対し、通常 0.01~400 モル、好ましくは 0.02~200 モル、特に好ましくは、0.03~100 モルであり、有機アルミニウム化合物 (B) に対し、通常 0.003~5 モル、好ましくは 0.005~3 モル、特に好ましくは 0.01~2 モルである。

【0073】

予備重合の際の電子供与性化合物 (C) の供給方法に特に制限なく、有機アルミニウム化合物 (B) と別個に供給しても良いし、予め接触させて供給しても良い。また、予備重合で使用されるオレフィンは、本重合で 사용되는オレフィンと同一であっても異なっても良い。

wholly initially.

Moreover, in order to adjust the molecular weight of the polymer obtained, chain transfer agents, such as hydrogen, can also be added.

[0072]

Furthermore, electron donor (C) may be made to coexist depending on necessity when pre-polymerizing solid catalyst component (A) by a small amount of olefin in the presence of organoaluminium compound (B).

The electron donor used is part or all of electron donor (C) above.

The amount used is usually 0.01-400 mols, preferably 0.02-200 mols, especially preferable 0.03-100 mols, to 1 mol of the titanium atoms contained in solid catalyst component (A).

It is usually 0.003-5 mols preferably 0.005-3 mols, especially preferable 0.01-2 mols to organoaluminium compound (B).

[0073]

There is no limitation in particular in the supply method of electron donor (C) in the case of a preliminary polymerization. It may supply separately with organoaluminium compound (B). It may supply by making it contact previously.

Moreover, the olefin used by the preliminary polymerization may be the same as the olefin used by this polymerization, or may differ.

【0074】

上記のように予備重合を行った後、あるいは、予備重合を行うことなく、前述の固体触媒成分 (A)、有機アルミニウム化合物 (B) および電子供与性化合物 (C) からなる α -オレフィン重合用触媒の存在下に、 α -オレフィンの本重合を行うことができる。

【0075】

本重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分 (A) 中のチタン原子 1 モル当たり、通常 1 ~ 1000 モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に 5 ~ 600 モルの範囲が好ましい。

【0076】

また、本重合時に使用される電子供与性化合物 (C) は、固体触媒成分 (A) 中に含まれるチタン原子 1 モルに対し、通常 0.1 ~ 2000 モル、好ましくは 0.3 ~ 1000 モル、特に好ましくは、0.5 ~ 800 モルであり、有機アルミニウム化合物に対し、通常 0.001 ~ 5 モル、好ましくは 0.005 ~ 3 モル、特に好ましくは 0.01 ~ 1 モルである。

【0077】

本重合は、通常 -30 ~ 300 °C までにわたって実施することができるが、20 ~ 180 °C が好ましい。重合圧力に関しては特に制限は無いが、工業的かつ経済的であるという点で、一般に、常圧 ~ 100 kg/cm²

[0074]

After performing a preliminary polymerization as mentioned above, without performing a preliminary polymerization, this polymerization of (α)-olefin can be performed in the presence of the catalyst for (α)-olefin polymerization which consists of the above-mentioned solid catalyst component (A), an organoaluminium compound (B), and electron donor (C).

[0075]

The amount of the organoaluminium compound used at the time of this polymerization is 1-1000 mols usually per 1 mol of titanium atoms in solid catalyst component (A). It can choose broadly in this way.

However, the range of 5-600 mols is preferable in particular.

[0076]

Moreover, electron donor (C) used at the time of this polymerization is usually 0.1-2000 mols, preferably 0.3-1000 mols, especially preferable 0.5-800 mols, to 1 mol of the titanium atoms contained in solid catalyst component (A).

It is usually 0.001-5 mols, preferably 0.005-3 mols, especially preferable 0.01-1 mol to an organoaluminium compound.

[0077]

This polymerization can be usually performed at -30 - 300 degrees-Celsius.

However, 20 - 180 degrees-Celsius is preferable.

There is in particular no limitation about the polymerization pressure.

However, the pressure about a normal pressure - 100 kg/cm², preferably 2-50 kg/cm² is

²、好ましくは2～50 kg/cm²程度の圧力が採用される。重合形式としては、バッチ式、連続式いずれでも可能である。また、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの如き不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合もしくは溶液重合、重合温度において液状のオレフィンを媒体としたバルク重合または気相重合も可能である。

【0078】

本重合時には重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0079】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例によって特に限定をうけるものではない。なお実施例中、重合体の各種物性の評価方法は、次のとおりである。

【0080】

(1) 20℃キシレン可溶部(以下CXSと略す): 1gの重合パウダーを200mlの沸騰キシレンに溶解したのち、50℃まで徐冷し、次いで氷水に浸し攪拌しながら20℃まで冷却し、20℃で3時間放置したのち、析出したポリマーを濾別する。濾液からキシレンを蒸発させ、60℃で減圧乾燥して20℃の

generally adopted in that it is industrial and economical.

As polymerization form, either a batch type or a continuous system can be done.

Moreover, slurry polymerization by inactive hydrocarbon solvent or solution polymerization, such as a propane, a butane, isobutane, a pentane, a hexane, a heptane, and an octane, the bulk polymerization or vapor phase polymerization using an olefin which is liquid in the polymerization temperature is also possible.

[0078]

In order to adjust the molecular weight of a polymer at the time of this polymerization, chain transfer agents, such as hydrogen, can also be added.

[0079]

[Example]

Hereafter, an Example and Comparative Example explain this invention more in detail.

However, this invention does not receive limitation in particular according to the following Examples.

In addition, in an Example, the evaluation method of various kinds of physical properties of a polymer is as follows.

[0080]

(1)

20 degrees-Celsius xylene soluble part (abbreviated to CXS below): After dissolving the 1g polymerization powder to the 200 ml boiling xylene, it slow-cools to 50 degrees-Celsius.

Subsequently it soaks in a water with ice. It cools to 20 degrees-Celsius, stirring.

The precipitated polymer is separated by filtration after leaving it for 3 hours at 20 degrees-Celsius.

A xylene is evaporated from a filtrate.

キシレンに可溶なポリマーを回収・秤量し、全ポリマーに対する重量%を求める。CXSは値が小さいほど、無定形重合体が少なく、高立体規則性であることを示す。

It dries under reduced pressure by 60 degrees-Celsius. A polymer soluble to 20 degrees-Celsius xylene is collected * measured.

It calculates weight% with respect to polymers of total.

An amorphous polymer is few as the value of CXS becomes small. It is shown that it is a high stereospecificity.

【0081】

(2) 極限粘度 (以下 $[\eta]$ と略す): ウベローデ型粘度計を用いて、テトラリン溶媒、135℃で測定した。

[0081]

(2)

Intrinsic viscosity (abbreviated to $[\eta]$ hereafter) : It measured by tetralin solvent at 135 degrees-Celsius using the Ubbelohde mode viscosity meter.

【0082】

(3) ロジン・ラムラーの式におけるN: 堀場製作所 (株) 製超遠心式自動粒度分布測定装置CAPA-700を用いて頻度分布を測定した後、得られたデータを下記のロジン・ラムラーの式 (Rosin, P. and E. Rammler: J. Inst. Fuel, 7, P29(1933). 及び化学工学便覧 改訂3版 361~362ページ) に適用することにより求めた。

$$R(D_p) = 100 \exp \left\{ - \left(D_p / D_e \right)^N \right\}$$

ここで、 $R(D_p)$ は残留率分布であり、ある粒子径 D_p よりも大きい粒子群の積算量と全体量との比を粒子径に対して残留率曲線として示したものである。また D_e は $R(D_p) = 36.8\%$ における粒子径を表わす。Nの値が大きいほど分布は狭くなる傾向を示し、この値が大きい固体触媒成分は、粒径分布が狭く、得られた重合体は嵩密度が高く工業的にも好ましい。

[0082]

(3)

N in the -type of Rosin-Rammler: Using the super-centrifugation -type automatic particle size distribution measuring device CAPA-700 made by Horiba, Ltd., the frequency distribution was measured. It calculated by applying the obtained data to the -type of the following Rosin-Rammler (Rosin, P. and E. Rammler: J. Inst. Fuel, 7, P29(1933). And chemical engineering manual, 3rd edition of revision 361-362 pages).

$$R(D_p) = 100 \exp \left\{ - \left(D_p / D_e \right)^N \right\}$$

Here, $R(D_p)$ is a residue distribution.

The ratio of the amount of integrating of a particle group larger than a certain particle diameter D_p , and the entire amount was shown as a residual percentage curve to the particle diameter.

Moreover D_e shows the particle diameter in $R(D_p) = 36.8\%$.

A distribution shows the tendency to become narrow as the value of N becomes large.

As for the solid catalyst component with this large value, Particle size distribution is narrow. The obtained polymer has a high bulk density. Also it is industrially preferable.

【0083】

実施例 1

(a) 還元固体生成物の合成
 攪拌機、滴下ロートを備えた500mlのフラスコを窒素で置換した後、ヘキサン290ml、テトラブトキシチタン8.9ml (8.9g、26.1ミリモル)、フタル酸ジイソブチル3.1ml (3.3g、11.8ミリモル) およびテトラエトキシシラン87.4ml (81.6g、392ミリモル) を投入し、均一溶液とした。次に、n-ブチルマグネシウムクロライドのジ-n-ブチルエーテル溶液 (有機合成薬品社製、n-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml) 199mlを、フラスコ内の温度を6℃に保ちながら、滴下ロートから5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、6℃でさらに1時間攪拌した後、室温でさらに1時間攪拌した。その後、固液分離し、トルエン260mlで3回洗浄を繰り返した後、トルエンを適量加え、スラリー濃度0.176g/mlとした。固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.96重量%、フタル酸エステルが0.12重量%、エトキシ基が37.2重量%、ブトキシ基が2.8重量%含有されていた。

【0084】

(b) 固体触媒成分の合成
 攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100mlのフラスコを

[0083]

Example 1

(a) Synthesis of a reduction solid product

After substituting in the inside of the flask of 500 ml equipped with the agitator and the dripping funnel with nitrogen, Hexane 290 ml, tetra butoxy titanium 8.9 ml (8.9g, 26.1 millimoles), 3.1 ml of diisobutyl phthalate (3.3g, 11.8 millimoles), and tetra ethoxysilane 87.4 ml (81.6g, 392 millimoles) are inserted. It made as the homogeneous solution.

199 ml of next, the di-n-butyl ether solutions of n-butyl magnesium chloride (Made by an organic synthesis chemical company, 2.1 mmol/ml n-butyl magnesium chloride concentration), was gradually dropped from the dripping funnel, maintaining the temperature in a flask at 6 degrees-Celsius for 5 hours.

After completion of dripping, 1 hour stirring was further carried out by 6 degrees-Celsius. 1 hour stir was further carried out at the room temperature.

After that, it solid-liquid separates.

Toluene is added a suitable quantity after repeating washing 3 times by toluene 260 ml. It made as the 0.176 g/ml slurry concentration. It samples one part of the solid product slurry.

When the component analyses was performed, in the solid product, the titanium atom was 1.96 weight%. The phthalic ester was 0.12 weight%. The ethoxy group was 37.2 weight%. The butoxy group contained 2.8weight%.

[0084]

(b) Synthesis of the solid catalyst component

After substituting the inside of the flask of 100 ml equipped with the agitator, the dripping

窒素で置換したのち、上記 (a) で得られた固体生成物を含むスラリーを 52 ml 投入し、上澄み液を 25.5 ml 抜き出しブチルエーテル 0.80 ml (6.45 ミリモル) と四塩化チタン 16.0 ml (0.146 モル) の混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド 1.6 ml (1.1 ミリモル : 0.20 ml / 1 g 固体生成物) を加え、115℃まで昇温しそのまま 3 時間攪拌した。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 40 ml で 2 回洗浄を行った。次いで、トルエン 10.0 ml、フタル酸ジイソブチル 0.45 ml (1.68 ミリモル)、ブチルエーテル 0.80 ml (6.45 ミリモル)、及び四塩化チタン 8.0 ml (0.073 モル) の混合物を加え、115℃で 1 時間処理を行った。反応終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン 40 ml で 3 回洗浄を行ったのち、ヘキサン 40 ml で 3 回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分 7.36 g を得た。固体触媒成分中には、チタン原子が 2.18 重量%、フタル酸エステルが 11.37 重量%、エトキシ基が 0.3 重量%、ブトキシ基が 0.1 重量%含まれていた。また、固体触媒成分を実体顕微鏡で観察したところ、微粉の無い良好な粒子性状を有していた。

【0085】

(c) プロピレンの重合
3 リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴ

funnel, and the thermometer with nitrogen, 52 ml of the slurries containing the solid product obtained by the above (a) is inserted. 25.5 ml of supernatant liquids is extracted. The mixture of butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 16.0 ml (0.146 mols) of titanium tetrachloride is added. Next, phthalic acid chloride 1.6 ml (11.1 millimoles : 0.20 ml / 1g solid product) is added. It raised temperature to 115 degrees-Celsius, and it stirred for 3 hours as it is.

It solid-liquid separated at the same temperature after reaction finishing. After that, the same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10.0 ml, 0.45 ml of diisobutyl phthalates (1.68 millimoles), and butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 8.0 ml (0.073 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed by 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separates at the same temperature after reaction finishing.

After the same temperature performs washing 3 times by toluene 40 ml, it washes 3 times by hexane 40 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 7.36g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 2.18 weight%. The phthalic ester was 11.37 weight%. The ethoxy group was 0.3 weight%. The butoxy group was contained 0.1weight%.

Moreover, when the solid catalyst component was observed by the stereoscopic microscope, it had the favorable particle property without a particle.

[0085]

(c) Polymerization of a propylene
Argon substitution of the 3-liter stirring -type stainless steel autoclave is carried out. 5.7 mg

ン置換し、トリエチルアルミニウム 2.6 ミリモル、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン 0.26 ミリモル及び (b) で合成した固体触媒成分 5.7 mg を仕込み、 0.33 kg/cm^2 の分圧に相当する水素を加えた。次いで 780 g の液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を 80°C に昇温し、80°C で 1 時間重合を行った。重合終了後未反応モノマーをパージした。生成した重合体を 60°C で 2 時間減圧乾燥し、231 g のポリプロピレンパウダーを得た。従って、固体触媒成分 1 g 当たりのポリプロピレンの収量 (以下、PP/Cat と略す) は、 $\text{PP/Cat} = 40,600 \text{ (g/g)}$ であった。また、全重合体収量に占める 20°C キシレンに可溶性成分の割合は $\text{CXS} = 0.49 \text{ (wt\%)}$ 、重合体の極限粘度は $[\eta] = 1.96$ 、嵩密度 = 0.385 g/ml であった。重合条件及び重合結果を表 1 に示す。

【0086】

比較例 1

(a) 還元固体生成物の合成
使用する試薬の量をテトラブトキシチタン 7.5 ml (7.5 g、22 ミリモル)、フタル酸ジイソブチル 2.5 ml (2.6 g、9.3 ミリモル) およびテトラエトキシシラン 74.8 ml (70.3 g、338 ミリモル)、有機マグネシウム化合物溶液 173 ml とした以外は、実施例 1 の (a) と同様にして反応を行った。固液分離して得た

of the solid catalyst components synthesized by (b) and 2.6 millimoles of triethylaluminums and 0.26 millimoles of cyclohexyl ethyl dimethoxysilanes is prepared. Hydrogen which corresponds in partial pressure of 0.33 kg/cm^2 was added.

Subsequently a 780g liquefying propylene is prepared. Temperature of an autoclave is raised temperature to 80 degrees-Celsius.

1 hour polymerization was performed by 80 degrees-Celsius.

The unreacted monomer was purged after polymerization finishing.

The formed polymer is dried under reduced pressure for 2 hours by 60 degrees-Celsius. 231g polypropylene powder was obtained.

Therefore, the yield (abbreviated to PP/Cat hereafter) of the polypropylene per 1g of solid catalyst components was $\text{PP/Cat} = 40,600 \text{ (g/g)}$.

Moreover, the ratio of a component soluble to 20 degrees-Celsius xylene occupied to a total polymer yield was $\text{CXS} = 0.49 \text{ (wt\%)}$. The intrinsic viscosity of a polymer was $[\eta] = 1.96$. It was bulk density = 0.385 g/ml .

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

【0086】

Comparative Example 1

(a) Synthesis of a reduction solid product

About the quantity of the reagent to use, it changed to Tetra butoxy titanium 7.5 ml (7.5g, 22 millimoles), 2.5 ml (2.6g, 9.3 millimoles) of diisobutyl phthalates and tetra ethoxysilane 74.8 ml (70.3g, 338 millimoles), 173 ml of organic magnesium compound solutions. It reacted like (a) of Example 1 except the above.

The solid product solid-liquid separated and obtained repeated washing 3 times by hexane, 300 ml and 3 times by toluene 300 ml. Toluene 270 ml was added.

It samples one part of the solid product slurry.

When the component analyses was

固体生成物は、ヘキサン300 mlで3回、トルエン300 mlで3回洗浄を繰り返した後トルエン270 mlを加えた。固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.80重量%、フタル酸エステルが0.1重量%、エトキシ基が35.0重量%、ブトキシ基が3.2重量%含有されていた。

【0087】

(b) 固体触媒成分の合成
攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた200 mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、上記

(a) で得られた固体生成物を含むスラリーを84 ml投入し、更に上澄み液を12.1 mlを抜き取り、フタル酸ジイソブチル7.8 ml (29ミリモル)を加え、95℃で30分反応を行った。反応後、固液分離し、トルエン59 mlで2回洗浄を行った。次いで、フラスコにトルエン15.3 ml、フタル酸ジイソブチル0.66 ml (2.5ミリモル)、ブチルエーテル1.2 ml (6.9ミリモル)、および四塩化チタン23.4 ml (0.213モル)の混合物を加え、105℃で3時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン59 mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン12.0 ml、ブチルエーテル1.2 ml (6.9ミリモル)、および四塩化チタン11.7 ml (0.106モル)の混合物を

performed, in the solid product, the titanium atom was 1.80 weight%. The phthalic ester was 0.1 weight%. The ethoxy group was 35.0 weight%. The butoxy group contained 3.2 weight%.

[0087]

(b) Synthesis of the solid catalyst component

After substituting the inside of the flask of 200 ml equipped with the stir machine, the dripping funnel, and the thermometer with argon, 84 ml of the slurries containing the solid product obtained by the above (a) is inserted. Furthermore 12.1 ml of a supernatant liquid is taken out. 7.8 ml (29 millimoles) of diisobutyl phthalates is added. Reaction was performed at 95 degrees-Celsius for 30 minutes.

It solid-liquid separates, after reacting.

Washing was performed twice by toluene 59 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 15.3 ml, 0.66 ml of diisobutyl phthalates] (2.5 millimoles), and butyl ether 1.2 ml (6.9 millimoles) and 23.4 ml (0.213 mols) of titanium tetrachloride is added to a flask. The process was performed for 3 hours at 105 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 59 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 12.0 ml, butyl ether 1.2 ml (6.9 millimoles), and 11.7 ml (0.106 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed by 105 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing.

After the same temperature performs washing 3 times by toluene 59 ml, it washes 3 times by

加え、105℃で1時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離した。同温度でトルエン59mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン59mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分8.1gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が1.5重量%、フタル酸エステルが8.9重量%、エトキシ基が0.4重量%、ブトキシ基が0.1重量%含まれていた。

hexane 59 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 8.1g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 1.5 weight%. The phthalic ester was 8.9 weight%. The ethoxy group was 0.4 weight%. The butoxy group was contained 0.1weight%.

【0088】

(c) プロピレンの重合

実施例1 (c) のプロピレンの重合において、上記(c) で得た固体触媒成分を4.0mg用いた以外は同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat=30,000(g/g)$ と重合活性は低く、 $CXS=0.74(wt\%)$ と立体規則性が低かった。また、嵩密度 $=0.360g/ml$ 、 $[\eta]=2.01$ であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

[0088]

(c) Polymerization of a propylene

In polymerization of the propylene of Example 1 (c), 4.0 mg of the solid catalyst components obtained by the above (c) was used.

The propylene was similarly polymerized except the above.

The polymerization result was $PP/Cat=30,000(g/g)$. The polymerization activity is low. It is $CXS=0.74(wt\%)$. Stereoregularity was low.

Moreover, bulk density $=0.360g/ml$, It was $[(\eta)]=2.01$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

【0089】

実施例2

(c) プロピレンの重合

実施例1 (b) で調製した固体触媒成分を用い、シクロヘキシルエチルジメトキシシランの代わりにtert-ブチル-n-プロピルジメトキシシランを用いた以外は実施例1 (c) のプロピレンの重合と同様にして重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat=55,700(g/g)$ 、 $CXS=0.33(wt\%)$ 、嵩密度 $=0.405g/ml$ 、 $[\eta]$

[0089]

Example 2

(c) Polymerization of a propylene

The tert-butyl- n-propyl dimethoxysilane was used instead of the cyclohexyl ethyl dimethoxysilane using the solid catalyst component prepared in Example 1 (b). It polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat=55,700(g/g)$. It was $CXS=0.33(wt\%)$. It was bulk density $=0.405g/ml$. It was $[(\eta)]=2.69$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

= 2.69であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

【0090】

実施例3

(b) 固体触媒成分の合成
実施例1の(a)で調製した固体生成物を含むスラリーの量を46ml投入し、上澄み液を22.5ml抜き出しブチルエーテル0.71ml (5.73ミリモル)、および四塩化チタン1.4ml (0.104モル)の混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド1.42ml (9.86ミリモル:0.20ml/1g固体生成物)を加え、115℃まで昇温しそのまま3時間攪拌した。処理終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン36mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン9.0ml、フタル酸ジイソブチル0.40ml (1.49ミリモル)、ブチルエーテル0.71ml (5.73ミリモル)、および四塩化チタン5.7ml (0.052モル)の混合物を加え、115℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン36mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン36mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分6.53gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が2.34重量%、フタル酸エステルが10.57重量%、エトキシ基が0.4重量%、ブトキシ基が0.1重量%含まれていた。また、固体触媒成分を実体顕微鏡で観察したところ、微粉

[0090]

Example 3

(b) Synthesis of the solid catalyst component
46 ml of the quantity of the slurry containing the solid product prepared by (a) of Example 1 is inserted. 22.5 ml of supernatant liquids is extracted. The mixture of butyl ether 0.71 ml (5.73 millimoles) and 11.4 ml (0.104 mols) of titanium tetrachloride is added. Subsequently, phthalic acid chloride 1.42 ml (9.86 millimoles: 0.20 ml / 1g solid product) is added. It raises temperature to 115 degrees-Celsius. It stirred for 3 hours then.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 36 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 9.0 ml, 0.40 ml of diisobutyl phthalates (1.49 millimoles), and butyl ether 0.71 ml (5.73 millimoles) and 5.7 ml (0.052 mols) of titanium tetrachloride is added. 1 hour reaction was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separates at the same temperature after reaction finishing.

After the same temperature performs washing 3 times by toluene 36 ml, it washes 3 times by hexane 36 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 6.53g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 2.34 weight%. The phthalic ester was 10.57 weight%. The ethoxy group was 0.4 weight%. The butoxy group was contained 0.1weight%.

Moreover, when the solid catalyst component was observed by the stereoscopic microscope, it had the favorable particle property without a particle.

の無い良好な粒子性状を有していた。

【0091】

(c) プロピレンの重合
上記 (b) で得た固体触媒成分を用いた以外は、実施例 1 (c) のプロピレンの重合と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat = 46,700$ (g/g)、 $CXS = 0.46$ (wt%)、嵩密度 = 0.396 g/ml、 $[\eta] = 1.95$ であった。重合条件及び重合結果を表 1 に示す。

【0092】

実施例 4

(b) 固体触媒成分の合成
フタル酸ジイソブチルを 0.22 ml 用いた以外は、全て実施例 1 (b) と同様に固体触媒成分の合成を行った。固体触媒成分中には、チタン原子が 2.22 重量%、フタル酸エステルが 10.20 重量%、エトキシ基が 0.37 重量%、ブトキシ基が 0.14 重量%含まれていた。また、固体触媒成分を実体顕微鏡で観察したところ、微粉の無い良好な粒子性状を有していた。

【0093】

(c) プロピレンの重合
上記 (b) で得た固体触媒成分を用いた以外は、実施例 1 (c) のプロピレンの重合と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat = 49,100$ (g/g)、 $CXS = 0.50$ (wt%)、嵩密度 = 0.399 g/ml、 $[\eta] = 1.90$ であった。

[0091]

(c) Polymerization of a propylene

The solid catalyst component obtained by the above (b) was used. The propylene was polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat = 46,700$ (g/g). It was $CXS = 0.46$ (wt%). It was bulk density = 0.396 g/ml. It was $[\eta] = 1.95$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0092]

Example 4

(b) Synthesis of the solid catalyst component

0.22 ml of diisobutyl phthalates was used. The solid catalyst component was synthesized like Example 1 (b) except the above.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 2.22 weight%. The phthalic ester was 10.20 weight%. The ethoxy group was 0.37 weight%. The butoxy group was contained 0.14 weight%.

Moreover, when the solid catalyst component was observed by the stereoscopic microscope, it had the favorable particle property without a particle.

[0093]

(c) Polymerization of a propylene

The solid catalyst component obtained by the above (b) was used. The propylene was polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat = 49,100$ (g/g). It was $CXS = 0.50$ (wt%). It was bulk density = 0.399 g/ml. It was $[\eta] = 1.90$.

399 g/ml、 $[\eta] = 1.90$ であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

【0094】

実施例5

(c) プロピレンの重合
シクロヘキシルエチルジメトキシシランの代わりにtert-ブチル-n-プロピルジメトキシシランを用いた以外は、実施例4(c)のプロピレンの重合と同様にして重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat = 57,500$ (g/g)、 $CXS = 0.47$ (wt%)、嵩密度 = 0.406 g/ml、 $[\eta] = 2.67$ であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

【0095】

実施例6

(a) 還元固体生成物の合成
実施例1(a)と同様の方法で固体生成物の合成を行った。得られた固体生成物のスラリー濃度は 0.184 g/mlであった。固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.94重量%、フタル酸エステルが0.18重量%、エトキシ基が34.6重量%、ブトキシ基が3.2重量%含有されていた。

【0096】

(b) 固体触媒成分の合成
上記(a)で調製した固体生成物を含むスラリーの量を50 ml投入し、上澄み液を23.5 ml抜き出しブチルエーテル

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0094]

Example 5

(c) Polymerization of a propylene

The tert-butyl-n-propyl dimethoxysilane was used instead of the cyclohexyl ethyl dimethoxysilane. It polymerized like polymerization of the propylene of Example 4 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat = 57,500$ (g/g). It was $CXS = 0.47$ (wt%). It was bulk density = 0.406 g/ml. It was $[\eta] = 2.67$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0095]

Example 6

(a) Synthesis of a reduction solid product

The solid product was synthesized by the similar method as Example 1 (a).

The slurry concentration of the obtained solid product was 0.184 g/ml.

It samples one part of the solid product slurry.

When the component analyses was performed, in the solid product, the titanium atom was 1.94 weight%. The phthalic ester was 0.18 weight%. The ethoxy group was 34.6 weight%. The butoxy group contained 3.2 weight%.

[0096]

(b) Synthesis of the solid catalyst component

50 ml of the quantity of the slurry containing the solid product prepared by the above (a) is inserted. 23.5 ml of supernatant liquids is extracted. A butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 16.0 ml of titanium tetrachloride

0.80 ml (6.45 ミリモル) と四塩化チタン 16.0 ml (0.146 モル) との混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド 1.60 ml (11.1 ミリモル: 0.20 ml / 1 g 固体生成物) を加え、115°C まで昇温しそのまま 3 時間攪拌した。処理終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 40 ml で 2 回洗浄を行った。次いで、トルエン 10 ml、フタル酸ジイソブチル 0.45 ml (1.68 ミリモル)、ブチルエーテル 0.80 ml (6.45 ミリモル)、および四塩化チタン 8.0 ml (0.073 モル) の混合物を加え、115°C で 1 時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 40 ml で 2 回洗浄を行った。次いで、トルエン 10 ml、フタル酸ジイソブチル 0.45 ml (1.68 ミリモル)、ブチルエーテル 0.80 ml (6.45 ミリモル)、および四塩化チタン 8.0 ml (0.073 モル) の混合物を加え、115°C で 1 時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン 40 ml で 3 回洗浄を行ったのち、ヘキサン 40 ml で 3 回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分 7.07 g を得た。固体触媒成分中には、チタン原子が 2.13 重量%、フタル酸エステルが 12.37 重量%、エトキシ基が 0.1 重量%、ブトキシ基が 0.1 重量%含まれていた。また、固体触媒成分を実体顕微鏡で観察したところ、微

(0.146 mols) mixture is added. Subsequently, phthalic acid chloride 1.60 ml (11.1 millimoles: 0.20 ml / 1g solid product) is added. It raised temperature to 115 degrees-Celsius, and it stirred for 3 hours as it is.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, 0.45 ml of diisobutyl phthalates (1.68 millimoles), and butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 8.0 ml (0.073 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, 0.45 ml of diisobutyl phthalates (1.68 millimoles), and butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 8.0 ml (0.073 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separates at the same temperature after process finishing.

After the same temperature performs washing 3 times by toluene 40 ml, it washes 3 times by hexane 40 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 7.07g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 2.13 weight%. The phthalic ester was 12.37 weight%. The ethoxy group was 0.1 weight%. The butoxy group was contained 0.1weight%.

Moreover, when the solid catalyst component was observed by the stereoscopic microscope; it had the favorable particle property without a particle.

粉の無い良好な粒子性状を有していた。

【0097】

(c) プロピレンの重合

上記 (b) で得た固体触媒成分を用いた以外は、実施例 1 (c) のプロピレンの重合と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat=41,300$ (g/g)、 $CXS=0.41$ (wt%)、嵩密度 = 0.400 g/ml、 $[\eta]=1.93$ であった。重合条件及び重合結果を表 1 に示す。

【0098】

実施例 7

(b) 固体触媒成分の合成

実施例 6 (a) で調製した固体生成物を含むスラリーの量を 50 ml 投入し、上澄み液を 23.5 ml 抜き出しブチルエーテル 0.80 ml (6.45 ミリモル) と四塩化チタン 16.0 ml (0.146 モル) の混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド 1.60 ml (11.1 ミリモル : 0.20 ml / 1 g 固体生成物) を加え、 115°C まで昇温しそのまま 3 時間攪拌した。処理終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 40 ml で 2 回洗浄を行った。次いで、トルエン 10 ml、フタル酸ジイソブチル 0.45 ml (1.68 ミリモル)、ブチルエーテル 0.80 ml (6.45 ミリモル)、および四塩化チタン 8.0 ml (0.073 モル) の混合物を加え、 115°C で 1 時間処理を行った。処理終

[0097]

(c) Polymerization of a propylene

The solid catalyst component obtained by the above (b) was used. The propylene was polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat=41,300$ (g/g). It was $CXS=0.41$ (wt%). It was bulk density = 0.400 g/ml. It was $[\eta]=1.93$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0098]

Example 7

(b) Synthesis of the solid catalyst component

50 ml of the quantity of the slurry containing the solid product prepared in Example 6 (a) is inserted. 23.5 ml of supernatant liquids is extracted. The mixture of butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 16.0 ml (0.146 mols) of titanium tetrachloride is added. Subsequently, phthalic acid chloride 1.60 ml (11.1 millimoles : 0.20 ml / 1 g solid product) is added. To 115 degrees-Celsius, it raised temperature and it stirred for 3 hours as it is.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, 0.45 ml of diisobutyl phthalates (1.68 millimoles), and butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 8.0 ml (0.073 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles), and 6.4 ml

了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン10ml、ブチルエーテル0.80ml(6.45ミリモル)、および四塩化チタン6.4ml(0.058モル)の混合物を加え、115℃で1時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン10ml、ブチルエーテル0.80ml(6.45ミリモル)、および四塩化チタン6.4ml(0.058モル)の混合物を加え、115℃で1時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン40mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分6.58gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が1.78重量%、フタル酸エステルが8.66重量%、エトキシ基が0.1重量%、ブトキシ基が0.2重量%含まれていた。また、固体触媒成分を実体顕微鏡で観察したところ、微粉の無い良好な粒子性状を有していた。

【0099】

(c) プロピレンの重合
上記(b)で得た固体触媒成分を用いた以外は、実施例1(c)のプロピレンの重合と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat = 51,200 (g/g)$ 、 $CXS = 0.44 (wt\%)$ 、嵩密度 = 0.

(0.058 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed by 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after process finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles), and 6.4 ml (0.058 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separates at the same temperature after process finishing.

After the same temperature performs washing 3 times by toluene 40 ml, it washes 3 times by hexane 40 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 6.58g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 1.78 weight%. The phthalic ester was 8.66 weight%. The ethoxy group was 0.1 weight%. The butoxy group was contained 0.2weight%.

Moreover, when the solid catalyst component was observed by the stereoscopic microscope, it had the favorable particle property without a particle.

[0099]

(c) Polymerization of a propylene

The solid catalyst component obtained by the above (b) was used. The propylene was polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat = 51,200 (g/g)$. It was $CXS = 0.44 (wt\%)$. It was bulk density = 0.407 g /ml. It was $[(\eta)] = 1.95$.

407 g/ml, $[\eta] = 1.95$ であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

【0100】

比較例2

(b) 固体触媒成分の合成
攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた100 mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、実施例6(a)で調製した固体生成物を含むスラリーの量を50 ml投入し、更に上澄み液を23.5 ml抜き取り、フタル酸クロライド1.6 ml (11.1ミリモル)を加え、110°Cで30分反応を行った。反応後、固液分離し、トルエン40 mlで2回洗浄を行った。次いで、フラスコにトルエン10 ml、フタル酸ジイソブチル0.45 ml (1.7ミリモル)、ブチルエーテル0.8 ml (6.5ミリモル)、および四塩化チタン16.0 ml (0.146モル)の混合物を加え、115°Cで3時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン10 ml、ブチルエーテル0.8 ml (6.5ミリモル)、および四塩化チタン8.0 ml (0.073モル)の混合物を加え、115°Cで1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40 mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン40 mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分5.8 gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0100]

Comparative Example 2

(b) Synthesis of the solid catalyst component
The flask of 100 ml equipped with the stir machine, the dripping funnel, and the thermometer was substituted with argon. 50 ml of the quantity of the slurry containing the solid product prepared in Example 6 (a) is inserted.

Furthermore 23.5 ml of supernatant liquids is sampled. Phthalic acid chloride 1.6 ml (11.1 millimoles) is added. Reaction was performed at 110 degrees-Celsius for 30 minutes.

It solid-liquid separates after reaction.

Washing was performed twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, 0.45 ml of diisobutyl phthalates (1.7 millimoles), and butyl ether 0.8 ml (6.5 millimoles) and 16.0 ml (0.146 mols) of titanium tetrachloride is added to a flask. Reaction was performed for 3 hours at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after reaction finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, butyl ether 0.8 ml (6.5 millimoles), and 8.0 ml (0.073 mols) of titanium tetrachloride is added. 1 hour reaction was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separated at the same temperature after reaction finishing. After the same temperature performs washing 3 times by toluene 40 ml, it washes 3 times by hexane 40 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 5.8g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 1.28 weight%. The phthalic ester was 5.75 weight%. The ethoxy group was 1.2 weight%. The butoxy group was contained 0.2weight%.

1. 28重量%、フタル酸エステルが5.75重量%、エトキシ基が1.2重量%、ブトキシ基が0.2重量%含まれていた。

【0101】

(d) プロピレンの重合
上記(c)で得た固体触媒成分を3.9mg用いた以外は、実施例1(c)のプロピレンの重合と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、 $PP/Cat=7,700(g/g)$ と重合活性は低く、 $CXS=1.56(wt\%)$ と立体規則性が低かった。また、嵩密度=0.420g/ml、 $[\eta]=1.61$ であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

【0102】

比較例3

(b) 固体触媒成分の合成
実施例6(a)で調製した固体生成物を含むスラリーの量を50ml投入し、トルエンを23.5ml抜き出し、先にフタル酸クロライド1.60ml(11.1ミリモル:0.20ml/1g固体生成物)を加え、その後、ブチルエーテル0.80ml(6.45ミリモル)四塩化チタン16.0ml(0.146モル)の混合液を加え、115℃まで昇温しそのまま3時間攪拌した。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。次いで、トルエン10ml、フタル酸ジイソブチル0.45ml(1.68ミリモル)、ブチルエーテル0.80ml(6.

[0101]

(d) Polymerization of a propylene
3.9 mg of the solid catalyst components obtained by the above (c) was used. The propylene was polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was $PP/Cat=7,700(g/g)$. The polymerization activity is low. It was $CXS=1.56(wt\%)$. Stereoregularity was low.

Moreover, it was bulk density = 0.420 g / ml. It was $[(\eta)]=1.61$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0102]

Comparative Example 3

(b) Synthesis of the solid catalyst component
50 ml of the quantity of the slurry containing the solid product prepared in Example 6 (a) is inserted. 23.5 ml of toluene is extracted.

Phthalic acid chloride 1.60 ml (11.1 millimoles : 0.20 ml / 1g solid product) is added previously. After that, the liquid mixture of 16.0 ml (0.146 mols) of butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) titanium tetrachloride is added. To 115 degrees-Celsius, it raised temperature and it stirred for 3 hours as it is.

It solid-liquid separated at the same temperature after reaction finishing. The same temperature performed washing twice by toluene 40 ml.

Subsequently, the mixture of toluene 10 ml, 0.45 ml of diisobutyl phthalates (1.68 millimoles), and butyl ether 0.80 ml (6.45 millimoles) and 8.0 ml (0.073 mols) of titanium tetrachloride is added. The 1 hour process was performed at 115 degrees-Celsius.

It solid-liquid separates at the same temperature after process finishing.

45ミリモル)、および四塩化チタン8.0ml(0.073モル)の混合物を加え、115℃で1時間処理を行った。処理終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン40mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分7.27gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が2.29重量%、フタル酸エステルが11.03重量%、エトキシ基が0.2重量%、ブトキシ基が0.1重量%含まれていた。

【0103】

(c) プロピレンの重合
上記(b)で得た固体触媒成分を用いた以外は、実施例1(c)のプロピレンの重合と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合結果は、PP/Cat=25,800(g/g)と低活性であった。また、CXS=0.57(wt%)、嵩密度=0.365g/ml、 $[\eta]=1.95$ であった。重合条件及び重合結果を表1に示す。

【0104】

【表1】
重合結果

PP/Cat 密度	CXS (wt%)	$[\eta]$ (dl/g)	嵩 密度 (g/ml)
	N	電子供与体	

PP/Cat 密度	CXS (wt%)	$[\eta]$ (dl/g)	嵩 密度 (g/ml)
	N	電子供与体	

After the same temperature performs washing 3 times by toluene 40 ml, it washes 3 times by hexane 40 ml.

Furthermore it dried under reduced pressure and 7.27g of the solid catalyst components was obtained.

In the solid catalyst component, the titanium atom was 2.29 weight%. The phthalic ester was 11.03 weight%. The ethoxy group was 0.2 weight%. The butoxy group was contained 0.1weight%.

[0103]

(c) Polymerization of a propylene

The solid catalyst component obtained by the above (b) was used. The propylene was polymerized like polymerization of the propylene of Example 1 (c) except the above.

The polymerization result was PP/Cat=25,800 (g/g). It was the low activity.

Moreover, it was CXS=0.57 (wt%). It was bulk density =0.365 g /ml. It was $[(\eta)]=1.95$.

The polymerization conditions and the polymerization result are shown in Table 1.

[0104]

[Table 1]

Polymerization result

PP/Cat	CXS	$[(\eta)]$	Bulk density
N Electron donor		(g/g)	(wt%)
(dl/g)	(g/ml)		
Example 1		6.5	cHEDMS
40600	0.49	1.96	0.385
Example 2		6.5	tBnPDMS
55700	0.33	2.69	0.405

実施例 1	6.5	cHEDMS	Example 3	7.3	cHEDMS
40600	0.49	1.96	46700	0.46	1.95
0.385			Example 4	8.5	cHEDMS
実施例 2	6.5	tBnPDMS	49100	0.50	1.90
55700	0.33	2.69	Example 5	8.5	tBnPDMS
0.405			57500	0.47	2.67
実施例 3	7.3	cHEDMS	Example 6	10.0	cHEDMS
46700	0.46	1.95	41300	0.41	1.93
0.396			Example 7	8.0	cHEDMS
実施例 4	8.5	cHEDMS	51200	0.44	1.95
49100	0.50	1.90	Comparative Example 1		4.2
0.399			cHEDMS	30000	0.74
実施例 5	8.5	tBnPDMS	0.360		2.01
57500	0.47	2.67	Comparative Example 2		5.9
0.406			cHEDMS	7700	1.56
実施例 6	10.0	cHEDMS	0.420		1.61
41300	0.41	1.93	Comparative Example 3		5.5
0.400			cHEDMS	25800	0.57
実施例 7	8.0	cHEDMS	0.365		1.95
51200	0.44	1.95	-----		
0.407			cHEDMS	: cyclohexyl ethyl dimethoxysilane	
比較例 1	4.2	cHEDMS	tBnPDMS	: tert-butyl- n-propyl dimethoxysilane	
30000	0.74	2.01			
0.360					
比較例 2	5.9	cHEDMS			
7700	1.56	1.61			
0.420					
比較例 3	5.5	cHEDMS			
25800	0.57	1.95			
0.365					

cHEDMS : シクロヘキシル
エチルジメトキシシラン

tBnPDMS : tert-ブチ
ル-n-プロピルジメトキシシ
ラン

【0105】

[0105]

【発明の効果】

[EFFECT OF THE INVENTION]

According to this invention, the catalyst for

本発明によれば、粒径分布が良好でなおかつ触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要な、十分高い触媒活性と立体規則性を有する α -オレフィン重合用触媒、ならびに高品質の高立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法が提供される。

(alpha)-olefin polymerization which has good particle size distribution, and high catalytic activity and sufficient high stereoregularity enough to make a removal of catalyst residuum and an amorphous polymer unnecessary, and the manufacturing method of a high quality high stereospecificity (alpha)-olefin polymer are provided.

【図面の簡単な説明】**[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]****【図 1】**

図 1 は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

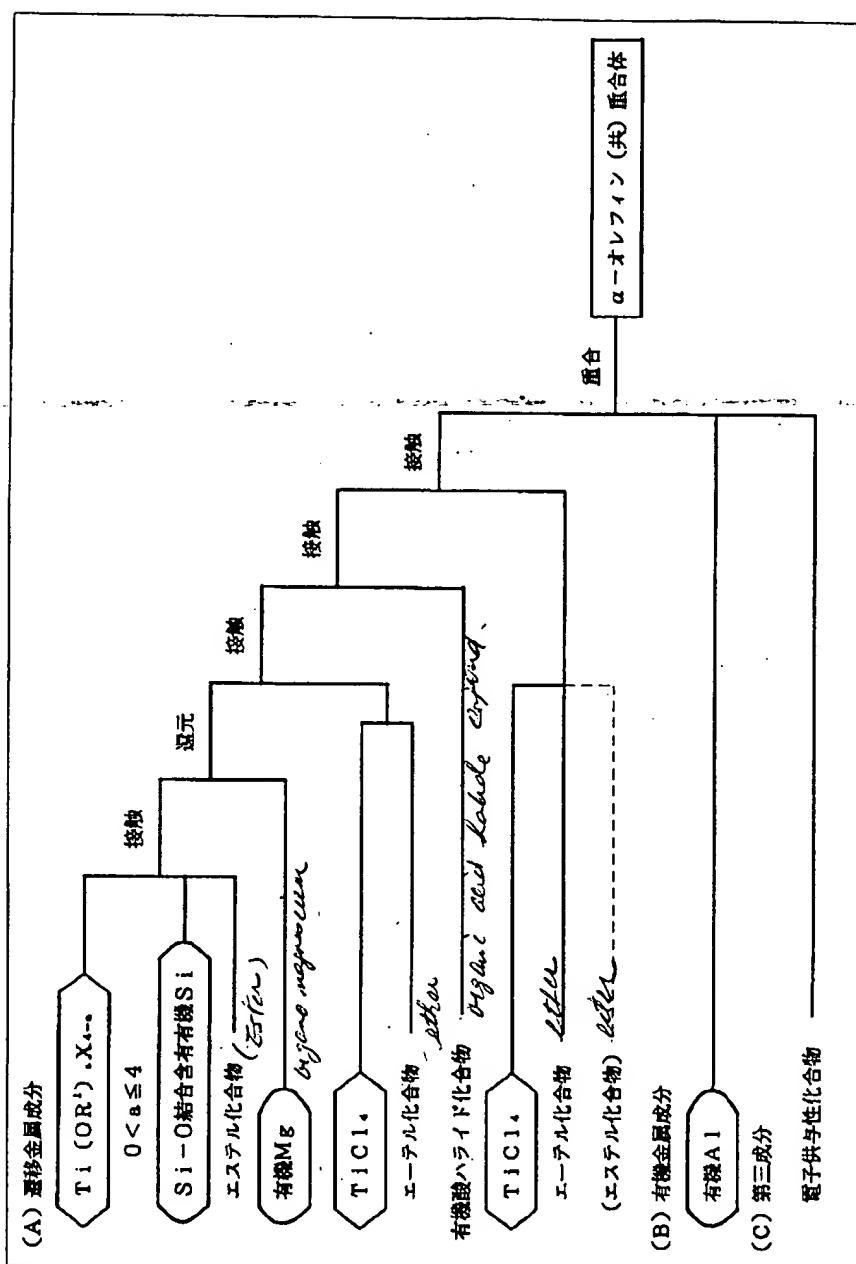
[FIGURE 1]

Figure 1 is a flowchart figure for helping understanding of this invention.

This flowchart figure is the representative example of the embodiment of this invention.

This invention is not limited to this at all.

【図 1】**[FIGURE 1]**



(A) transition metal component
Si-O bond-containing organosilicon
Ester compound
Organo Magnesium
Ether compound
Organic acid halide compound

Ether compound
(Ester compound)
(B) Organo metallic compound
organo aluminum
(C)The third component
Electron donor compound

Contact, reduction, contact, contact, contact, polymerization, alpha-olefin
(co)polymer